

SÉRIE E

N° d'ordre : 51

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉE-PAULETTE **POUILLEN**
ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE.- Contribution à l'étude des nitrates de cobalt,
de nickel et de zinc entre + 25 et - 180° C.

2^e THÈSE.- Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Mai 1965 devant la commission d'examen.

MM. DUBOIS *Président*

RAOULT }
SAUREL } *Examineurs*

M^{me} ANTHONY *Invitée*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546610_0007

SÉRIE E

N° d'ordre : 51

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉE-PAULETTE **POUILLEN**

ATTACHÉE DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. Contribution à l'étude des nitrates de cobalt,
de nickel et de zinc entre $+ 25$ et $- 180^{\circ}$ C.

2^e THÈSE. Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Mai 1965 devant la commission d'examen.

MM. DUBOIS *Président*

RAOULT
SAUREL } *Examineurs*

M^{me} ANTHONY *Invitée*

THESIS

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT

LE GABRIEL DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

1928

RECHERCHES SUR LA
DISTRIBUTION DE LA MATIERE



1928 Contribution à l'étude de la distribution de la matière
dans les corps célestes par M. G. L. L. L.

1928 Proposition de loi relative à la répartition

1928 Contribution à l'étude de la distribution de la matière

1928 Contribution à l'étude de la distribution de la matière

1928 Contribution à l'étude de la distribution de la matière

1928 Contribution à l'étude de la distribution de la matière

FACULTE DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

DOYEN

M. ROQUES Maurice

DOYENS HONORAIRES

M. DUBOIS Emmanuel

M. HOVASSE Raymond

M. DELANGE Hubert

M. REMY Paul

ASSESSEURS

M. SAUREL Jean 1er Assesseur

M. RAOULT Gaston 2ème Assesseur

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	T	Physique
M. HOVASSE Raymond	T	Zoologie Générale & Appliquée
M. RAMBAUD René	T	Chimie
M. BLANC Eugène	T	Mécanique Rationnelle
M. ROQUES Maurice	T	Géologie Minéralogie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	T TP	Minéralogie
M. TRUFFAULT Robert	T	Chimie Organique
M. LUTZ Hubert	T	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	T	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	T	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alaint	T TP	Chimie P.C.B.
M. KRASNER Marc	T	Algèbre Supérieure
M. AVAN Louis	T	Physique Expérimentale
M. PARIAUD Jean-Charles	T	Chimie Physique
Mme HENNEQUIN Françoise	T	Mathématiques
Mle BERTHET Ginette	T TP	Physique

M. LOISEAU Jean	T	Botanique Pure & Appliquée
M. COMBE René	T TP	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	T TP	Biologie Zoologie
Mme AVAN Madeleine	T TP	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	T TP	Chimie Physique
M. DELOST Paul	T TP	Physiologie Animale
M. SAUREL Jean	T TP	Physique
M. VIALARD André	T TP	Chimie Physique
N.....	T	Chimie Minérale

PROFESSEUR ASSOCIE

M. BALANZAT Manuel	Mathématiques
--------------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. GUILLAUME Marcel	Mathématiques
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES

M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie Appliquée
M. PHAM TAN HOANG	Mathématiques
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques
M. ROCHE Jean Etienne	Physique
M. THOMAS Jean	Physique
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. MICALI Artibano	Mathématiques
--------------------	---------------

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART

A LA MEMOIRE DE MON MAITRE
LE PROFESSEUR JEAN JAFFRAY.

Monsieur le Professeur JAFFRAY, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique du C.N.R.S. est à l'origine de ce travail. Sa disparition prématurée ne m'a malheureusement pas permis de bénéficier longtemps de ses conseils, précieux pour l'étude de questions dont il avait une profonde expérience. Il a toujours témoigné d'une grande bienveillance à mon égard et je lui dois mon initiation à la recherche. Je tiens à rendre à sa mémoire un hommage sincère.

Monsieur le Doyen DUBOIS a bien voulu m'accueillir au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand. Je l'en remercie et lui exprime toute ma reconnaissance pour les encouragements bienveillants qu'il m'a prodigués après la disparition du Professeur Jaffray.

Je remercie Monsieur le Professeur RAOULT d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury et de me proposer le sujet de la seconde Thèse.

Madame ANTHONY, Maître de Recherche au CNRS a parrainé mon travail depuis la mort de Monsieur le Professeur RIBAUD. Je lui suis reconnaissante de l'intérêt qu'elle y a toujours porté et des conseils qu'elle a bien voulu me donner.

Je prie Monsieur le Professeur SAUREL de trouver ici le témoignage de ma respectueuse gratitude. Sa constante sollicitude et les moyens qu'il a mis à ma disposition m'ont permis de développer mon travail de recherche jusqu'à la rédaction de ce mémoire.

INTRODUCTION

Les résultats de Vasileff mentionnant l'existence d'une anomalie de chaleur massique, au voisinage de -120°C , pour le nitrate de cobalt hexahydraté ainsi que pour le nitrate de nickel hexahydraté qui avait déjà fait l'objet de quelques travaux au Laboratoire de Monsieur le Professeur Jaffray, ont incité celui-ci à nous confier une étude plus détaillée de ces corps.

Entreprise tout d'abord sur le nitrate de cobalt par les méthodes classiques décrites au chapitre II, cette étude nous a immédiatement donné des résultats complexes : le nombre, l'amplitude et la température des accidents thermiques observés n'étaient pas les mêmes suivant les expériences. Cependant tous étaient beaucoup plus importants que l'effet recherché.

Leur examen systématique, guidé par le contrôle de la teneur en eau des échantillons étudiés, nous a permis de séparer les anomalies thermiques propres au sel hexahydraté de celles résultant de la variation de la teneur en eau. Une étude similaire a été effectuée sur les nitrate de zinc et de nickel.

Notre mémoire ne comporte pas la description chro-

nologique de cet examen. Nous avons voulu en dégager les résultats essentiels. C'est pourquoi, après avoir, dans le premier chapitre rappelé les propriétés connues des nitrates étudiés et avoir décrit, dans le deuxième, les méthodes expérimentales utilisées, nous avons divisé l'exposé des résultats en quatre parties. Le chapitre III traite des propriétés des sels hexahydratés. Le chapitre IV résume les modifications des accidents observés au cours de la déshydratation des échantillons. Le chapitre V met en évidence l'apparition de nouveaux phénomènes thermiques liés à une addition d'eau à l'hexahydrate. Leur identification nous a conduit jusqu'à l'étude des solutions aqueuses. Certains résultats obtenus au cours de ce travail ne peuvent être intégrés dans les chapitres III, IV ou V sans en alourdir la présentation. Nous avons préféré les donner sous forme de pièces annexes groupées à la fin de cet exposé.

Notations utilisées

- θ : température de l'échantillon.
- t : temps.
- $\Delta\theta$: différence entre la température de l'échantillon et la température de référence.
- $\Delta\theta_m$: longueur maximale de la variation de $\Delta\theta$ au cours d'une anomalie thermique.
- h : hauteur du liquide dans le dilatomètre.
- n : nombre de molécules d'eau par molécule de sel initial ($n \simeq 6$).
- x : nombre de molécules d'eau ajoutées par molécule de sel initial.

C H A P I T R E I.

Propriétés générales des nitrates étudiés

¶ I.1. Propriétés générales du nitrate de cobalt

§ 1. L'hexahydrate

1. Aspect
2. Densité
3. Fusion

§ 2. Solubilité dans l'eau

§ 3. Existence d'autres hydrates

1. Renseignements bibliographiques
2. Observations effectuées

§ 4. Structures

¶ I.2. Propriétés générales du nitrate de nickel

§ 1. L'hexahydrate

1. Cristallisation
2. Stabilité à l'air
3. Densité
4. Fusion

§ 2. Solubilité dans l'eau

§ 3. Existence d'autres hydrates

§ 4. Structures

1. L'hexahydrate
2. Le tétrahydrate

¶ I.3. Transitions du deuxième ordre, à basse température, pour les nitrates de cobalt et de nickel hexahydratés.

§ 1. Chaleur massique

§ 2. Susceptibilité magnétique

§ 3. Constante diélectrique

§ 4. Interprétation de ces résultats

¶ I.4. Propriétés générales du nitrate de zinc.

§ 1. Les différents hydrates

§ 2. Structure de l'hexahydrate

Propriétés générales des nitrates étudiés

Ce chapitre est essentiellement le reflet de l'étude bibliographique concernant les nitrates étudiés. Nous y avons cependant intercalé, à titre de comparaison, les résultats de quelques déterminations faites par nous.

II I.I. Propriétés générales du nitrate de cobalt.

§ I. L'hexahydrate. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

"L'hexahydrate est la forme normale des cristaux de nitrate de cobalt divalent obtenus, à la température ordinaire, par évaporation d'une solution saturée." (1)

I. Aspect et stabilité à l'air.

Clarck et Buchner (2) ont décrit, en 1922, ces cristaux comme "rouges, tabulaires, monocliniques, déliquescents à l'air humide et efflorescents à l'air sec". Il est facile de constater que l'état hygrométrique de l'atmosphère à laquelle ils sont exposés a une influence très importante sur leur composition : en atmosphère sèche (dessicateur), nous avons obtenu la décomposition de l'hexahydrate en dihydrate, tandis qu'en atmosphère humide l'absorption d'eau par l'hexahydrate peut aller jusqu'à la dissolution complète des cristaux.

2. Densité.

En 1856, Marignac (3) indiquait la valeur 1,83 pour la densité de ces cristaux. D'autres auteurs (4) ont ensuite trouvé 1,872 à 25°C. En 1934, Hieber et Woener (5), par picnométrie sous xylène, ont également obtenu 1,87.

Les mesures de pichnométrie que nous avons effectuées en immergeant les cristaux dans le toluène nous ont montré que leur densité était difficile à déterminer avec précision par cette méthode. La valeur moyenne que nous avons obtenue a été $1,88 \pm 0,03$ à une température voisine de 20°C . Par ailleurs, pour chaque dilatométrie en milieu liquide, nous avons déterminé la masse et le volume du sel en expérience et les valeurs de la densité obtenues de cette manière présentent une dispersion du même ordre, quel que soit le liquide utilisé.

La médiocre précision de cette méthode de mesure de la densité par immersion des cristaux dans un liquide peut probablement être expliquée par le fait que le liquide ne pénètre pas à l'intérieur de toutes les cavités du solide. Même lorsque les cristaux sont finement broyés, les gaz occlus sont difficiles à éliminer entièrement. Il est vraisemblable que les valeurs expérimentales ainsi obtenues oscillent autour d'une valeur moyenne légèrement inférieure à la densité réelle.

Fusion.

La température de $+ 38^{\circ}\text{C}$ a été indiquée par Tilden (6) pour la fusion de l'hexahydrate tandis que plusieurs autres auteurs (7) (8) (4) ont situé cette fusion vers 55°C . Viana et Moles (4) l'ont ainsi décrite : "l'hexahydrate fond en donnant un liquide rouge, qui devient bleu, puis vert. Au-dessus de 70°C il perd de l'eau et de l'anhydride azotique, il reste un mélange d'oxydes."

Nous avons pu observer que la fusion n'est pas

un phénomène simple et s'accompagne d'abord de désydratation et ensuite de décomposition :

a) Si l'on chauffe dans un tube à essai ou dans un tube scellé un échantillon de quelques cm^3 d'hexahydrate, de petites gouttelettes liquides sont visibles sur les parois du tube dès 45°C , mais la plus grande partie du sel ne devient liquide qu'entre 48 et 53°C . Cependant on observe rarement à cette température une disparition complète de la phase solide. Différents essais, effectués pour des allures de chauffe variant de 60 à 5 degrés par heure, ont montré qu'un résidu solide plus dense que la solution se dépose au fond du tube et ne disparaît qu'au-delà de 90°C .

b) Nous avons effectué une autre observation de la fusion des cristaux d'hexahydrate avec le banc chauffant de Kofler. Ce dispositif permet d'avoir à la surface d'une plaque métallique une température variant régulièrement de 45 à 300°C entre les deux extrémités de la plaque distantes de 40 cm environ. Un index mobile permet le repérage de la température à la surface de la plaque. Pour chaque expérience, le réglage de la position initiale de l'index (tarage) est effectué en observant la fusion de substances étalons. La température de référence la plus basse étant de 68°C , le repérage des températures vers 45°C , qui correspond d'ailleurs à une extrémité du banc, est peu précis.

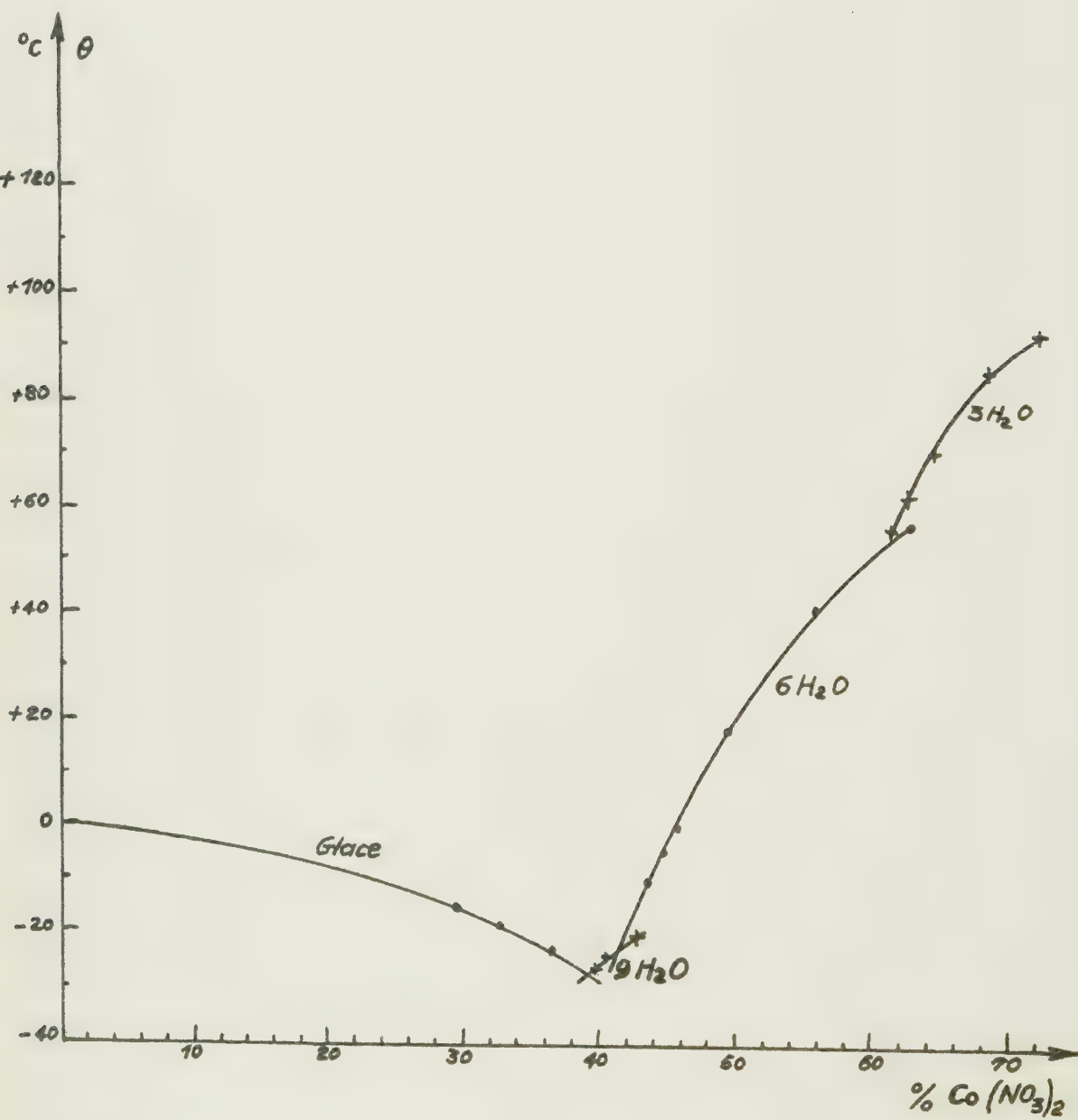


Fig. 1.1

Pour le nitrate de cobalt hexahydraté on a pu observer la fusion des cristaux dès leur contact avec la plaque, pour des températures supérieures à 45°C; mais on observe ensuite rapidement une solidification des gouttelettes de liquide ainsi obtenues. Cette modification s'effectue d'autant plus vite que la température est plus proche de 45°C. Ceci correspond vraisemblablement à l'apparition de la phase solide résiduelle signalée en (a) et qui est un sel contenant moins d'eau que l'hexahydrate.

§ 2. Solubilité dans l'eau.

Ce sel est très soluble dans l'eau. Funk (7) a indiqué que la composition d'une solution saturée, entre -21 et + 41°C peut être calculée au moyen de l'expression :



si $t = 20$ on obtient $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 10,16 \text{ H}_2\text{O}$

Une courbe de solubilité construite avec les valeurs données par Funk et citées par plusieurs auteurs (1) (9), est représentée figure I.I.

§ 3. Existence d'autres hydrates.

I. Renseignements bibliographiques.

On a signalé l'existence d'autres hydrates du nitrate de cobalt, en particulier ceux à 9,4,3,2 molécules d'eau par molécule de sel anhydre. Certains auteurs (10) (11) ont même envisagé la possibilité de l'existence d'un pentahydrate.

L'ennéahydrate. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Funk (7) a déduit son existence "de la présence d'un point anguleux, à - 22°C, dans la courbe de solubilité du nitrate" en supposant qu'il y

a analogie entre ce sel et les nitrates de Ni Zn Mg Cu Mn Fe Cd pour lesquels il pensait avoir identifié cet hydrate. Différents ouvrages (1) (9) (12) indiquent bien la formation de cet ennéahydrate entre -26 et -21°C mais en fait, ils utilisent les résultats de Funk.

Le tétrahydrate. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Funk a signalé "que l'hexahydrate exposé 8 jours, à la température ordinaire, dans une atmosphère sèche, devient du tétrahydrate mais que la perte d'eau se poursuit plus loin"

Le trihydrate. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Funk l'a obtenu en faisant fondre l'hexahydrate dans son eau de cristallisation à 70°C et en maintenant un certain temps ce liquide à 70-74°C. Il a indiqué 91°C comme point de fusion de ce trihydrate.

Le dihydrate. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En 1922, Clarck et Buchner (2) ont mis en doute l'existence de ce trihydrate car ils ont obtenu, par la méthode de Funk, des cristaux dont la composition se rapprochait plus de celle du dihydrate que de celle du trihydrate. D'autre part, ces mêmes auteurs ont observé, après trois mois de séjour de l'hexahydrate dans un dessiccateur à acide sulfurique, une diminution de masse qui correspondrait au départ de 4 molécules d'eau par molécule de nitrate. En 1934, Hieber et Woener (5) ont également obtenu le dihydrate et ont donné la valeur 2,40 pour sa densité.

2. Observations effectuées.

Ainsi que nous le verrons au ¶ 2.6 §4, nous avons personnellement mis en évidence la formation d'un tétrahy-

-drate et ensuite d'un dihydrate mais pas celle d'un trihydrate au cours d'une déshydratation de l'hexahydrate, à la température ordinaire, dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Nous avons également chauffé l'hexahydrate pendant plusieurs heures à une température de 70, 75°C, suivant la méthode décrite par Funk et reprise par Clarck et Buchner pour l'obtention du trihydrate. Nous avons obtenu du tétrahydrate. La durée du chauffage est peut être responsable de la différence de résultats observés.

§ 4. Structures.

En 1856, Marignac (3) a attribué aux cristaux d'hexahydrate une structure monoclinique. On trouve les valeurs des paramètres dans un ouvrage de P. Groth (13) : $a/b/c = 1,172/1/1,935$ et β est égal à $101^{\circ}0'$.

Une nouvelle détermination de la structure de ce sel a été faite, en 1958, par Jayaraman (14) qui a étudié, par la méthode de Wissemberg, des cristaux de nitrate de cobalt, recristallisés à partir d'une solution saturée et séchés sur papier filtre. Pour cet auteur, ces cristaux sont monocliniques et appartiennent probablement au groupe $C 2/c$ et les côtés de la maille, qui contient 4 molécules, mesurent: $a = 15,09 \text{ \AA}$ $b = 6,12 \text{ \AA}$ $c = 12,69 \text{ \AA}$ et β est égal à 119° . La densité, calculée à partir de ces valeurs est alors 1,9. Rappelons que les mesures directes donnent 1,87 à 1,88.

¶ I.2. Propriétés générales du nitrate de nickel.

§ I. L'hexahydrate. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A la température ordinaire, la forme normale des

cristaux de nitrate de nickel est également l'hexahydrate.

1. Cristallisation.

Marignac (3) a envisagé 2 façons différentes d'obtenir les cristaux d'hexahydrate, à partir de solutions aqueuses de nitrate de nickel :

- soit par concentration lente de la solution au-dessous de 55°C, vers 40°C de préférence,
- soit par refroidissement de la solution au voisinage de 0°C.

Cet auteur a remarqué que les cristaux obtenus par ces deux procédés ont la même composition centésimale mais n'ont pas le même aspect cristallin : le premier mode de préparation donne, dit-il, des cristaux monocliniques et le deuxième "une masse lamellaire de forme indéterminable". Cette différence d'aspect a conduit cet auteur à annoncer le dimorphisme de l'hexahydrate.

2. Stabilité à l'air.

Pascal (15) a signalé que "l'hexahydrate est déliquescent à l'air humide, sans être aussi hygroscopique que le sel correspondant de cobalt. Ce sel est également efflorescent à l'air sec" . Weigel (16) qui a étudié la structure de ce sel et celle des produits de sa décomposition par chauffage, a signalé les variations de sa composition en fonction des conditions climatiques. Pour des échantillons de 1g environ, il observe une perte de poids de 0,3% par temps sec et un gain de poids pouvant aller jusqu'à la liquéfaction des cristaux (soit environ 4 %) par temps chaud et humide persistant. Il attribue alors aux cristaux du commerce des formules comprises entre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,05 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{H}_2\text{O}$.

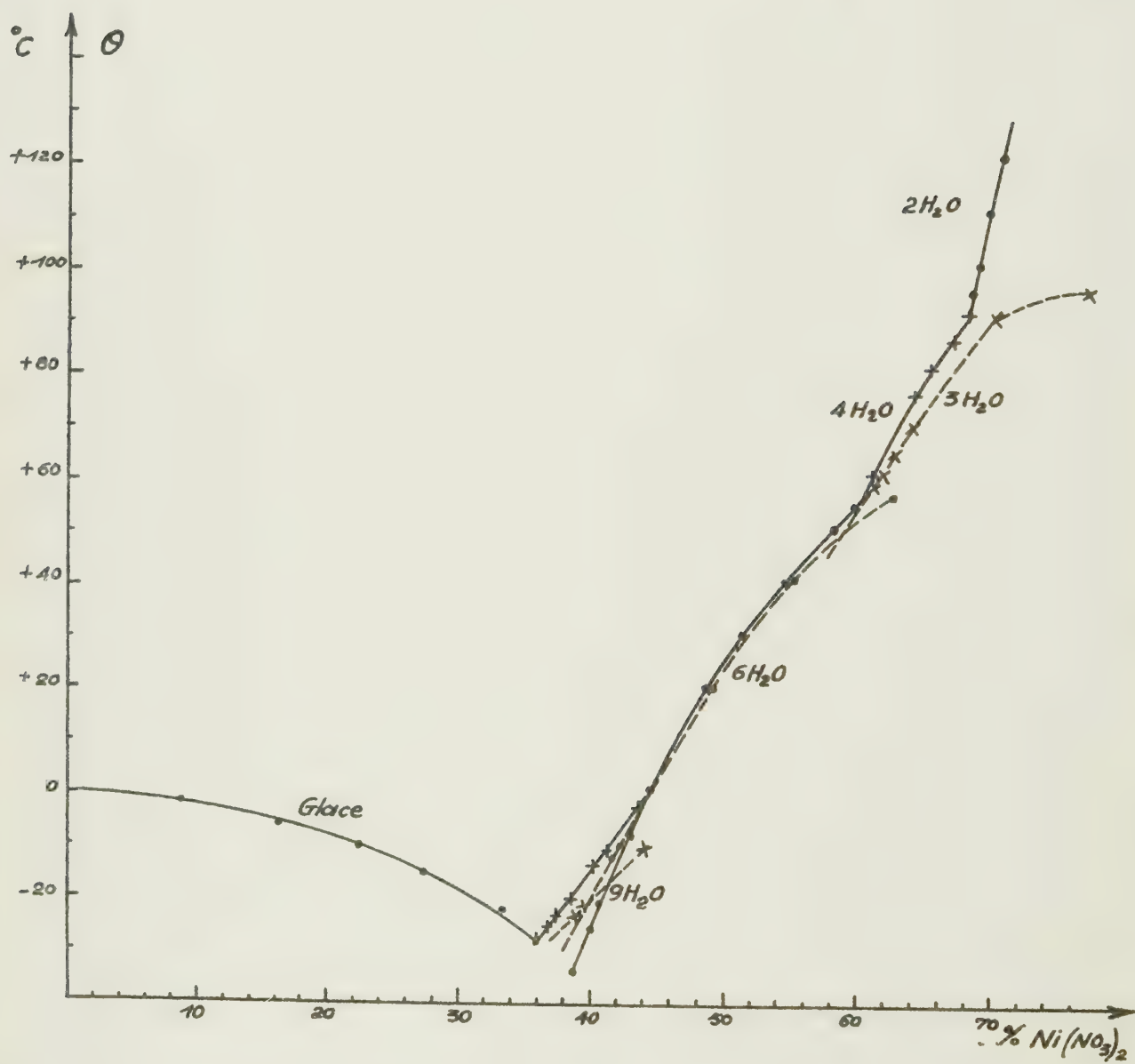


Fig. 1.2

3. Densité.

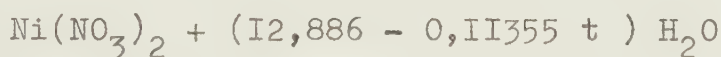
Plusieurs valeurs ont été données pour la densité du nitrate de nickel hexahydraté. On peut citer 2,05 (17) 2,002 (4) 2,020 (3).

4. Fusion.

Ditte (18), en 1879, a indiqué que "ce sel fond à 56,7°C en perdant de l'eau et de l'acide nitrique et il se transforme en nitrate basique". Comme pour le sel de cobalt, cette fusion n'est pas un phénomène simple, elle s'accompagne de déshydratation puis de décomposition. Au banc de Kofler, le comportement du nitrate de nickel est analogue à celui du nitrate de cobalt.

§ 2. Solubilité dans l'eau.

Ce sel, comme celui de cobalt, est également très soluble dans l'eau. Pour le calcul de la composition de la solution saturée entre - 21 et + 41°C Funk a indiqué l'expression :



si $t = + 20$ on obtient $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 10,61 \text{H}_2\text{O}$.

La figure I.2 représente deux courbes de solubilité du nitrate de nickel dans l'eau. La première courbe (tracé discontinu) a été construite d'après les valeurs de Funk (7) (19). La deuxième (tracé continu) a été établie plus récemment (19) (20). Elle complète celle de Funk, courbe de glace, et la corrige en faisant apparaître les portions de courbes correspondant aux dépôts de tétrahydrate et de dihydrate à la place de celle correspondant au dépôt de trihydrate.



§ 3. Existence d'autres hydrates.

Les renseignements bibliographiques que l'on trouve dans le "Traité de Chimie Minérale" de Pascal (15) indiquent, comme pour le nitrate de cobalt, dans quelles conditions les hydrates à 9,4,3,2 molécules d'eau ainsi que le sel anhydre ont été préparés par différents auteurs (4) (20)(21) (22).

Les travaux récents de Weigel (16) et ses collaborateurs (23) (24) (25) ont bien mis en évidence l'existence du nitrate de nickel tétrahydraté et du nitrate de nickel dihydraté. Ces auteurs ont précisé que la préparation du trihydrate décrite par Lescoeur (21) donnait un mélange de dihydrate et de tétrahydrate mais ne permettait pas d'obtenir le trihydrate qui, d'après eux, n'existe pas. Par étude de la réflexion de l'ultra-violet sur les poudres des hydrates du nitrate de **nickel**, ils ont obtenu les bandes caractéristiques des ions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ et $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2^{++}$.

D'autre part, une étude systématique des hydrates des sels oxygénés de nickel, entreprise par ce même groupe de chercheurs (26) leur a permis de conclure "qu'il n'existe que trois ions nickello-hydrines $\text{Ni} 6(\text{H}_2\text{O})^{++}$, $\text{Ni} 4(\text{H}_2\text{O})^{++}$ et $\text{Ni} 2(\text{H}_2\text{O})^{++}$ et que le nickel semble inapte à fixer un nombre impair de molécules d'eau."

Le nitrate anhydre a été de nouveau obtenu, très récemment par Prost et Robin (27). Ces auteurs ont d'abord préparé le dihydrate, par chauffage très lent de l'hexahydrate, de 40 à 70°C, à raison de 4 à 5 degrés par jour. Le dihydrate ainsi obtenu, vert blanc opaque est très hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité. le chauffage de ce sel, à la pression atmosphérique, conduirait à la formation du composé $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $2\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le sel anhydre a été obtenu par chauffage du dihydrate sous vide (10^{-3} mm de mercure). Il est



extrêmement déliquescent, vert jaune, le structure cubique T_h^6 .

Par déshydratation de l'hexahydrate, à la température ordinaire, dans un dessiccateur à acide sulfurique, nous avons seulement mis en évidence la formation d'un tétrahydrate.

§ 4. Structures.

1. L'hexahydrate.

En 1856, Marignac (3) a attribué à ces cristaux une structure monoclinique avec, pour rapport entre les paramètres :

$$a/b/c = 1,164 / 1 / 1,904 \text{ et } \beta \text{ égal à } 101^\circ 26' \text{ (13) (15).}$$

La structure de ce sel a été étudiée de nouveau, en 1957, par Jayaraman (28). Pour cet auteur, la maille, qui contient 2 molécules, est triclinique (groupe C_1^1 ou $P\bar{1}$) et les valeurs des paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,79 \text{ \AA} & b &= 7,69 \text{ \AA} & c &= 11,89 \text{ \AA} \\ \alpha &= 101^\circ 38' & \beta &= 80^\circ 32' & \gamma &= 101^\circ 27' \end{aligned}$$

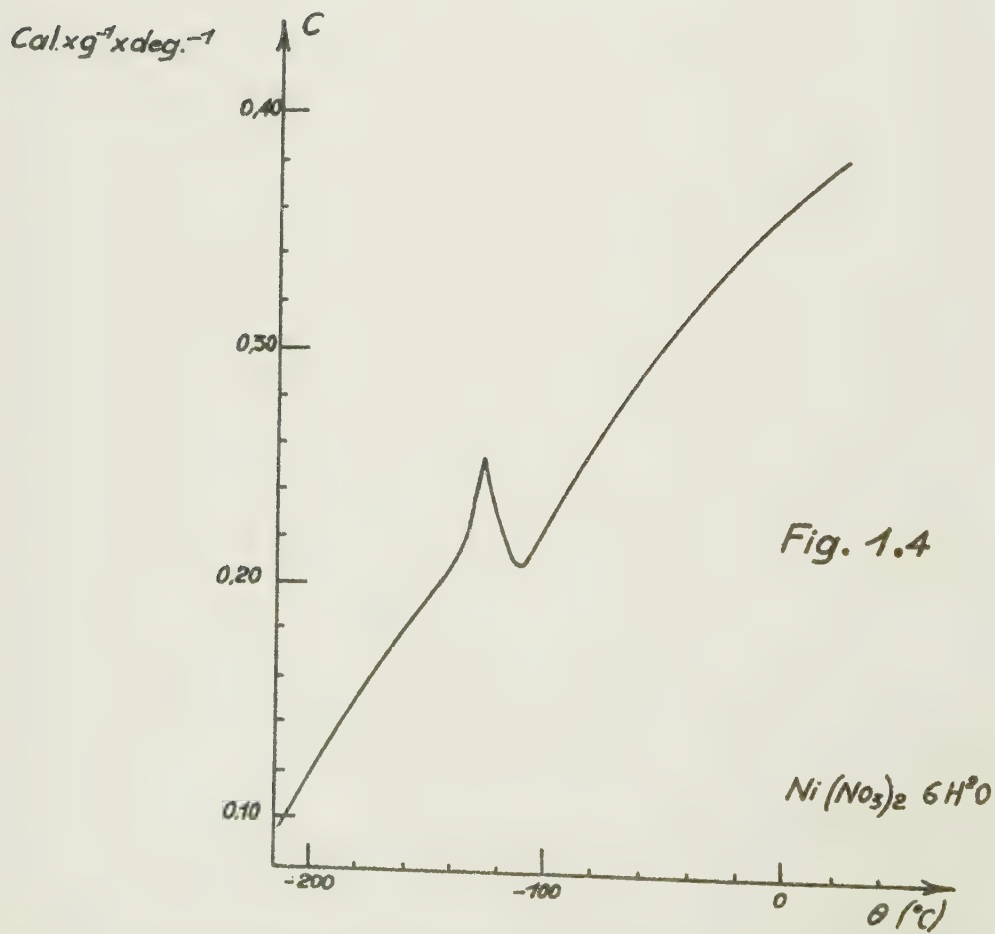
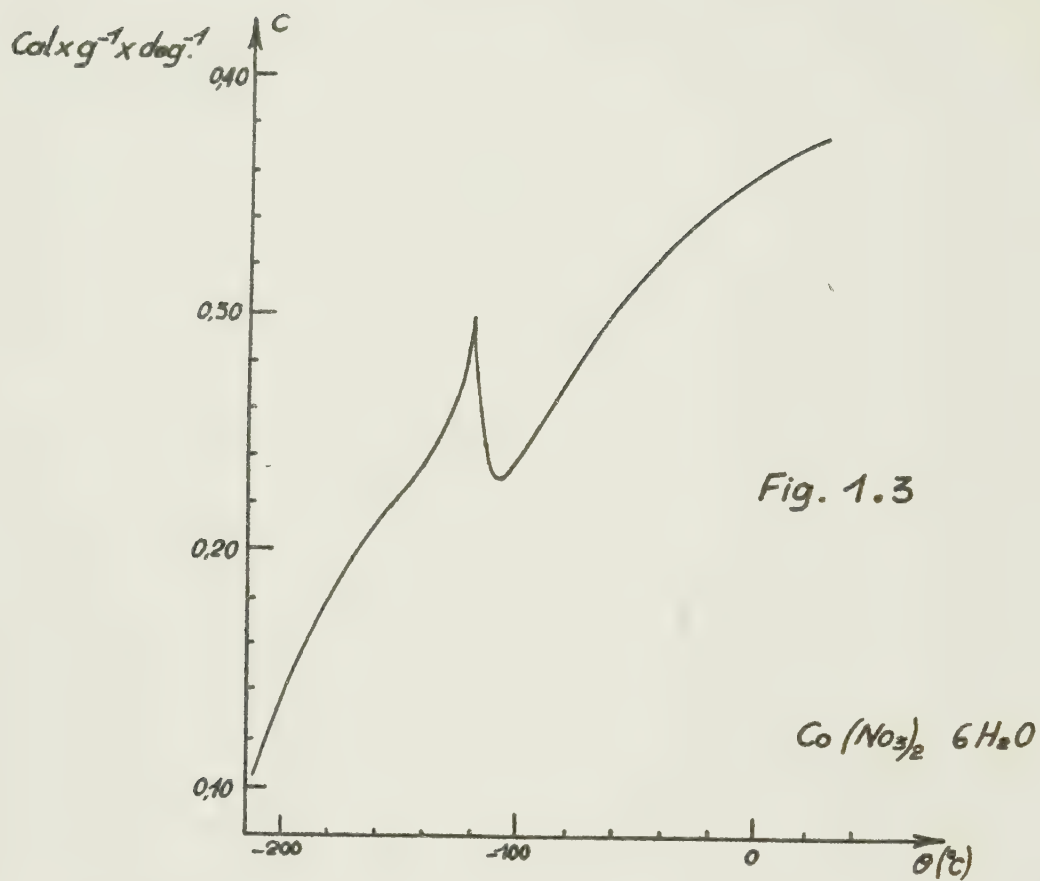
Weigel (16) et ses collaborateurs (24) ont également attribué à ce sel une structure triclinique avec pour paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,70 \pm 0,03 \text{ \AA} & b &= 11,91 \pm 0,03 \text{ \AA} & c &= 7,65 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \alpha &= 111 \pm 15' & \beta &= 100^\circ 30' \pm 15' & \gamma &= 78^\circ 40' \pm 15' \end{aligned}$$

2. Le tétrahydrate.

La structure du tétrahydrate a été étudiée par Gallezot et Weigel (25). Pour ces auteurs, la maille unité, monoclinique, contiendrait 8 molécules ($Z = 8$) et aurait pour





paramètres :

$a = 5,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 27,2 \pm 0,05 \text{ \AA}$ $c = 10,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$
 β est égal à $93^{\circ}40'$.

¶ I.3. Transitions du deuxième ordre, à basse température, pour les nitrates de cobalt et de nickel hexahydratés.

§ I. Chaleur massique.

En 1950, Vasileff et Grayson-Smith (29) ont mesuré, de -210 à $+20^{\circ}\text{C}$, les chaleurs massiques, pour plusieurs sels des éléments du groupe du fer, parmi lesquels $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus par ces auteurs, pour ces deux sels, représentés par les figures I.3 et I.4, montrent une anomalie de chaleur massique à -120°C pour le nitrate de cobalt et à -124°C pour le nitrate de nickel. Ils ont signalé toutefois que les résultats obtenus sont reproductibles seulement pour un refroidissement lent (plusieurs heures) des échantillons. Si les sels sont "trempés" rapidement à -180°C avant une série de mesures, les chaleurs massiques obtenues sont anormalement élevées entre -180°C et la transition, ce qui indiquerait l'existence d'états métastables, d'entropie plus élevée.

§ 2. Susceptibilité magnétique.

Des mesures de susceptibilité magnétique effectuées jusqu'à -196°C , par un autre groupe de chercheurs, (30), sur des cristaux de même provenance (British Drug Houses, Canada) et de même pureté que ceux utilisés pour ces mesures de chaleur massique, n'ont révélé aucune anomalie d'origine magnétique pour ces deux sels.

Cette anomalie de chaleur massique, correspondant à une transition du deuxième ordre, a été alors interprétée comme étant, soit une transition diélectrique, soit une transition de rotation.

§ 3. Constante diélectrique.

Pour préciser cette hypothèse, la constante diélectrique du nitrate de nickel a été mesurée, toujours sur des cristaux de même origine, au voisinage de la température de transition, et aucune anomalie n'a été observée (31). Cette étude a été limitée au voisinage de la température de transition et la courbe expérimentale n'est pas représentée au-delà de -40°C pour ce sel.

Les auteurs ont signalé que ces mesures de constante diélectrique, effectuées sur des échantillons en poudre, ont donné des valeurs absolues différentes pour chaque remplissage de la cellule de mesure. De plus, le nitrate de nickel qui, laissé à l'air libre, absorbe rapidement l'humidité, était maintenu 2 à 3 jours dans un dessiccateur à acide sulfurique avant chaque expérience.

§ 4. Interprétation de ces résultats.

La transition observée dans la région de -120°C , pour les nitrates de nickel et de cobalt, a été attribuée par ces auteurs, à une rotation et en particulier à une rotation des groupes H_2O , par comparaison avec les résultats obtenus pour d'autres sels. Ces mêmes auteurs ont en effet observé, pour le sulfate de chrome hydraté $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, une transition du même type que celle présentée par les nitrates, et cette transition n'existe plus pour le sulfate de chrome anhydre.

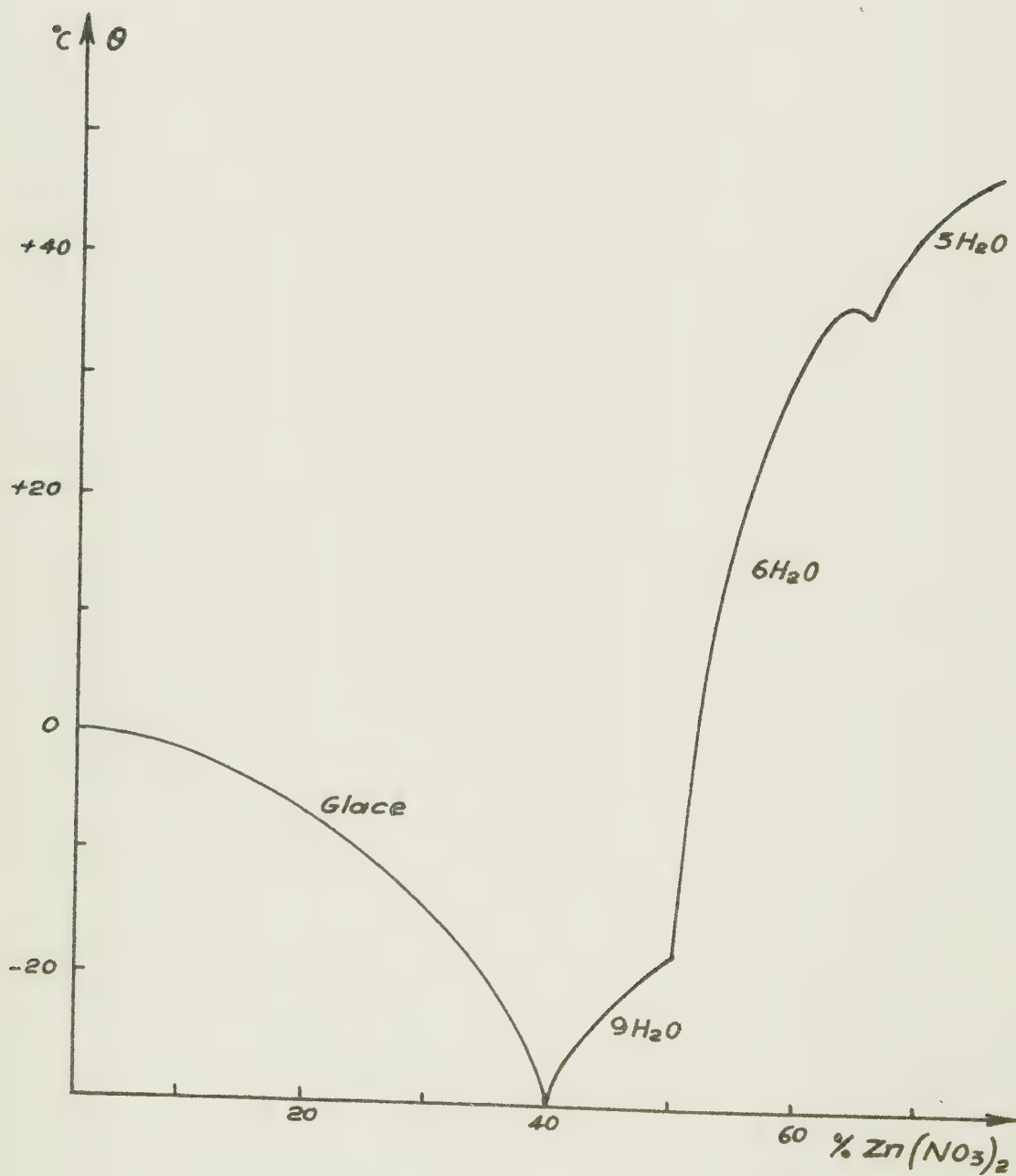


Fig. 1.5

Ils ont suggéré également de rapprocher cette transition de celle observée à -30°C par Long et Toettcher, (32) (33), pour le nitrate de nickel hexammine $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ et attribuée à la rotation des groupes NO_3 et des groupes NH_3 . Cependant, dans le cas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, l'anomalie de chaleur massique observée correspond à une transition du premier ordre.

Les méthodes expérimentales que nous avons utilisées ne nous ont pas permis de mettre en évidence ces deux transitions.

III I.4. Propriétés générales du nitrate de zinc.

Les propriétés générales connues du nitrate de zinc, en particulier l'existence des différents hydrates déduite des courbes de solubilité de ce sel dans l'eau, sont décrites dans le traité de chimie minérale de Pascal (34). Seule la structure de l'hexahydrate a été déterminée de nouveau récemment (35).

Comme les nitrates de cobalt et de nickel, ce sel est normalement hexahydraté à la température ordinaire.

§ I. Les différents hydrates.

Les déterminations anciennes des courbes de solubilité (8) (36) faisaient apparaître l'existence des hydrates à 9,6 et 3 H_2O (figure I.5). Pour les auteurs :

L'ennéahydrate cristallisait de la solution saturée à des températures inférieures à -17°C .

L'hexahydrate était obtenu entre -17 et $+35^{\circ}\text{C}$ sous forme de prismes quadratiques. Ce sel déliquescent fondait à $36,4^{\circ}\text{C}$ et avait pour densité 2,065.



Le trihydrate se formait au-dessus de 35°C.

Plus récemment, Warren, Ewing et Atwood (37) ont signalé l'existence à + 25°C d'un tétrahydrate, en étudiant le système ternaire nitrate de zinc-acide nitrique-eau.

§ 2. Structure de l'hexahydrate.

En 1958, Ferrari et Braibanti (35) ont attribué au nitrate de zinc hexahydraté, une structure orthorhombique, groupe C2v(9)Pna. La maille contient 4 molécules ($Z = 4$) et a pour dimensions :

$$a = 12,85 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 6,29 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 12,24 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$$

La densité, calculée à partir de ces résultats, est 1,997 tandis que la valeur expérimentale est 2,067 .

C H A P I T R E I I

Méthodes expérimentales utilisées

II 2.1. Analyse thermique différentielle des solides.

§ 1. Principe

§ 2. Courbes d'analyse thermique différentielle

§ 3. Signification des résultats

§ 4. Description du dispositif

§ 5. Description d'une expérience

§ 6. Appareils utilisés

1. Courbes $\Delta\theta = f(t)$

2. Courbes $\Delta\theta = f(\theta)$

§ 7. Reproductibilité des résultats

II 2.2. Analyse thermique différentielle des solutions.

§ 1. Dispositif expérimental

§ 2. Substance de référence

§ 3. Enregistrement des courbes

II 2.3. Dilatométrie en milieu liquide.

§ 1. Le dilatomètre

1000

1

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

- § 2. Le dispositif expérimental
- § 3. Le repérage des températures
- § 4. Le choix du liquide
- § 5. Le repérage du niveau
- § 6. Interprétation des résultats
- § 7. Mesure du coefficient de dilatation

II 2.4. Dilatométrie solide .

- § 1. Les dilatomètres
- § 2. Le repérage des températures
- § 3. Courbes expérimentales
 - 1. Dilatomètre Adamel
 - 2. Dilatomètre Leitz
- § 4. Résultats obtenus
- § 5. Causes d'erreurs
- § 6. Conclusion

II 2.5. Thermogravimétrie .

- § 1. Principe des mesures
- § 2. Courbe expérimentale
- § 3. Composés formés pendant la décomposition
 - 1. Point anguleux à + 290°C
 - 2. Palier I
 - 3. Palier II
 - 4. Palier III



¶ 2.6. Dosage des cristaux.

§ 1. Dosage thermogravimétrique du nitrate de cobalt

§ 2. Dosage chimique du nitrate de cobalt

§ 3. Précision de ces deux méthodes de dosage

§ 4. Dosage par déshydratation

1. Du nitrate de cobalt

- a) courbe expérimentale
- b) principe du calcul
- c) précision de la méthode

2. Du nitrate de zinc et du nitrate de nickel

- a) nitrate de zinc
- b) nitrate de nickel
- c) exemple de résultats

3. Des solutions

¶ 2.7. Etude aux rayons X .

§ 1. Diagrammes Seemann-Bohlin

§ 2. Diagrammes Debye-Scherrer

§ 3. Emploi du diffractomètre

§ 4. Résultats obtenus par ces différentes méthodes

¶ 2.8. Produits commerciaux utilisés.

§ 1. Nitrate de cobalt

§ 2. Nitrate de nickel

§ 3. Nitrate de zinc

Méthodes expérimentales utilisées.

2.1. Analyse thermique différentielle des solides.

§ I. Principe.

L'analyse thermique et l'analyse thermique différentielle sont deux méthodes qui permettent de reconnaître rapidement l'existence d'anomalies thermiques dans le comportement d'un échantillon dont on fait varier la température et de déterminer s'il s'agit d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur.

En analyse thermique différentielle, méthode utilisée dans ce travail, deux thermocouples permettent de repérer à chaque instant :

- la température de l'échantillon (notée θ)
- la différence de température (notée $\Delta\theta$) entre celle de l'échantillon et celle d'un corps de référence placé dans la même enceinte.

§ 2. Courbes d'analyse thermique différentielle.

Elles représentent les variations de $\Delta\theta$:

- soit en fonction du temps, $\Delta\theta = f(t)$; il faut alors mesurer indépendamment la température de l'échantillon et la repérer sur les courbes.
- soit en fonction de la température, $\Delta\theta = f(\theta)$.

L'étude en fonction de la température permet évidemment de situer avec une meilleure précision les températures extrêmes d'un effet thermique, alors que la durée de cet effet thermique n'est mesurable que sur les courbes enregistrées en fonction du temps. L'expérience a montré que les indications fournies par les deux types d'enregistrement sont



parfois simultanément nécessaires, en particulier pour les effets thermiques importants. Par contre, pour les effets de faible importance, les deux méthodes sont indifféremment utilisables, pourvu que les températures soient repérées avec soin sur les courbes $\Delta\theta = f(t)$.

§ 3. Signification des résultats.

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle sont, en général, considérés comme ayant une valeur principalement qualitative. Pour un même produit étudié, les courbes dépendent en effet de divers facteurs parmi lesquels on peut citer :

- le choix du dispositif de référence
- les dimensions respectives des différentes enceintes qui entourent le calorimètre
- la nature et les dimensions de celui-ci
- la quantité de sel étudié, les dimensions des grains et leur tassement
- le choix de la nature, du diamètre et de l'emplacement des thermocouples
- la rapidité de variation de la température.

Pour les cristaux que nous avons étudiés, l'existence d'anomalies thermiques est apparue d'entrée certaine, mais les résultats obtenus étaient très divers. Pour déterminer sans ambiguïté les causes de cette diversité, nous avons dû mettre au point, avant tout, un dispositif avec lequel il soit possible d'obtenir des conditions expérimentales reproductibles, ce qui a permis de préciser l'influence des facteurs énoncés ci-dessus.



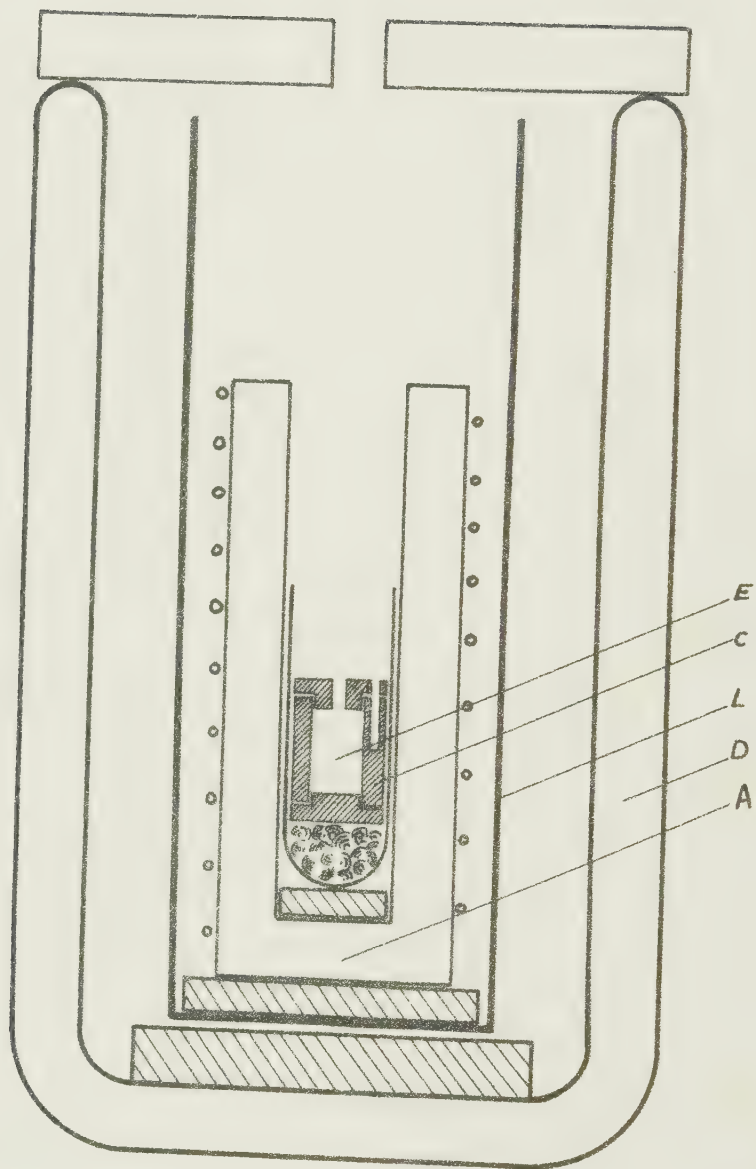


Fig. 2.1

§ 4. Description du dispositif.

Le dispositif expérimental choisi est représenté figure 2.I. ; l'échantillon E est placé dans le calorimètre C, en aluminium, dont le fond et le couvercle sont démontables. Le couvercle est percé de deux trous qui permettent le passage des fils des thermocouples. On peut remplir ou vider le calorimètre par sa partie inférieure, ce qui permet, au cours d'une série d'expériences, de ne pas modifier la place des soudures à l'intérieur du calorimètre.

Pour l'étude des cristaux, on a choisi comme "température de référence", celle de la paroi même du calorimètre (dont l'épaisseur est suffisante pour permettre le logement du thermocouple). Ce dispositif présente l'avantage de fournir, en l'absence d'anomalie thermique, une valeur de $\Delta\theta$ peu importante, ce qui permet l'enregistrement des courbes avec une grande sensibilité.

Les thermocouples sont constitués de fils d'alliage B.T.E. et d'alliage C.T.E. Ce type de thermocouple a été choisi à cause de sa grande sensibilité à basse température : $60 \mu v$ par degré à la température ordinaire et $40 \mu v$ par degré à $-120^\circ C$.

2 cm^3 environ de produit sont utilisés pour chaque expérience.

Le calorimètre C est placé à l'intérieur d'un bloc d'aluminium A. Ce bloc massif permet d'uniformiser la température autour du calorimètre; il est entouré d'un enroulement chauffant de 12Ω .

Lorsque le bloc d'aluminium A plonge directement dans l'azote liquide, le refroidissement est rapide: l'analyse thermique différentielle au refroidissement est alors difficile

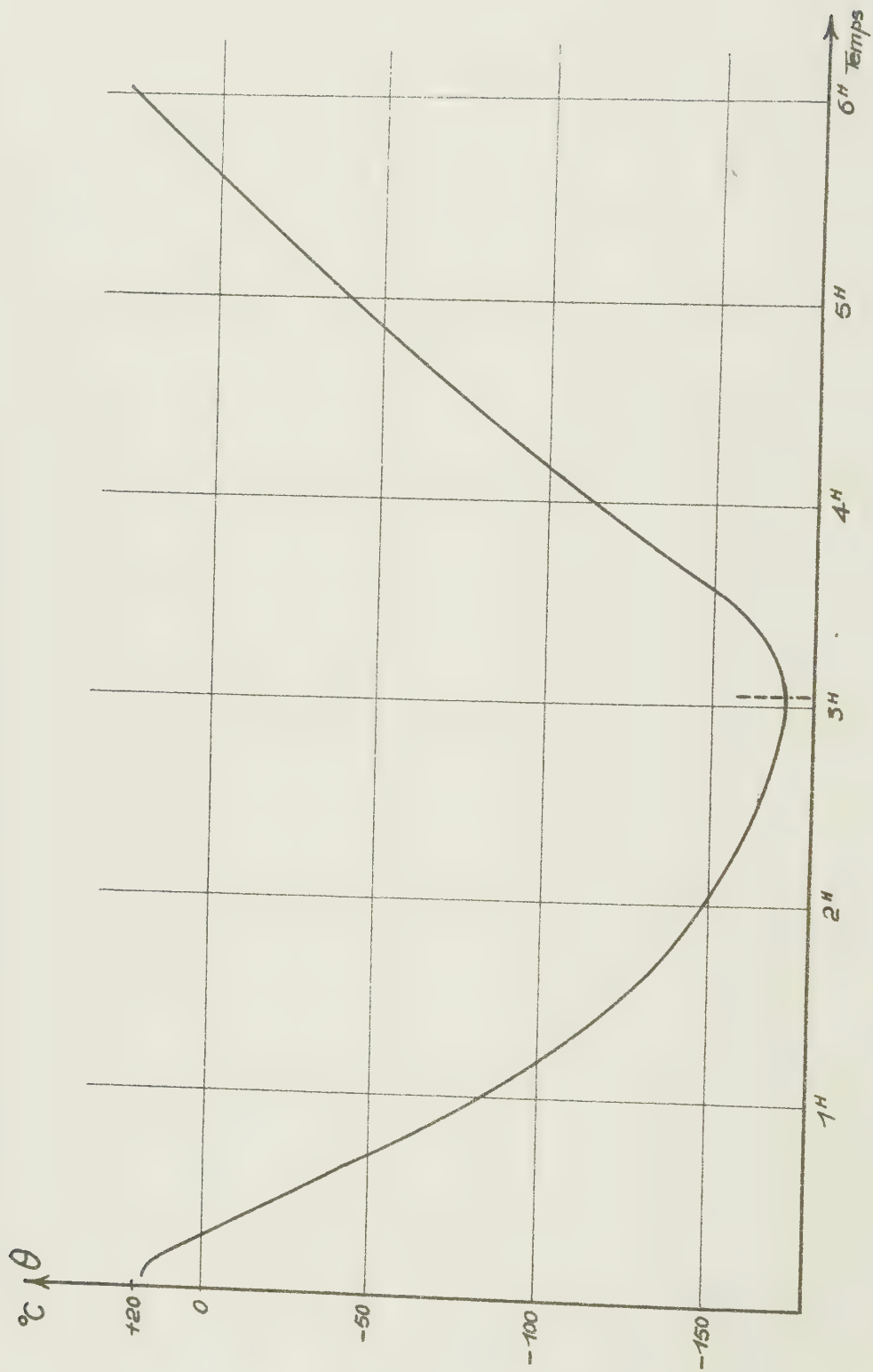


Fig. 2.2

et des états métastables peuvent se former dans l'échantillon. On peut obtenir un refroidissement plus lent en ajoutant à plusieurs reprises, de petites quantités d'azote liquide, mais alors, l'analyse thermique différentielle n'est possible que sur de petits intervalles de température. En outre, les conditions de refroidissement ne sont pas reproductibles.

Des conditions satisfaisantes de refroidissement ont été obtenues en ajoutant une enceinte de séparation L.

§ 5. Description d'une expérience.

On peut ainsi verser en une seule fois, au début du refroidissement, la quantité d'azote liquide nécessaire. Son niveau, repéré dans le vase Dewar D, peut donc être le même pour plusieurs expériences.

Le refroidissement est, au début, de l'ordre de 2°/minute, puis devient plus lent (figure 2.2.). Le refroidissement dure environ 3 heures et la température de l'échantillon est toujours très voisine de -175°C à la fin de l'évaporation de l'azote liquide.

On procède alors au réchauffement en faisant passer un courant d'intensité constante dans la résistance qui entoure A. Pour l'intensité de 1,5 A choisie, l'élévation de température obtenue est de 1,5 à 1,0 degré par minute (figure 2.2.)

L'ensemble du refroidissement, de la température ordinaire à -175°C et du réchauffement jusqu'à $+28^{\circ}\text{C}$, sera habituellement désigné, dans les chapitres suivants, par l'expression "cycle thermique".

§ 6. Appareils utilisés.

I. Les courbes $\Delta\theta = f(t)$ sont enregistrées à l'aide d'un suiveur de spot "Photodyne" (Sefram) associé à un galvanomètre. La précision d'inscription de l'enregistreur est de



± 0,2 mm et la vitesse maximale d'inscription de 600 mm/seconde.

La sensibilité de l'ensemble galvanomètre-suiveur dépend principalement de la sensibilité du galvanomètre. Pour la détection des faibles tensions fournies par les thermocouples, nous avons utilisé un galvanomètre ayant une résistance critique de 22Ω . L'importance des vibrations transmises par le sol nous a conduit à adopter un galvanomètre immergé construit par Sefram. Dans ces conditions, la sensibilité de l'ensemble galvanomètre-suiveur de spot que nous avons généralement utilisé pour l'analyse thermique différentielle des cristaux, est de $16 \mu\text{v/cm}$, la plus grande sensibilité qu'il est possible d'obtenir avec ce dispositif, pour un thermocouple de 40Ω étant de $7 \mu\text{v/cm}$.

La vitesse choisie pour le déroulement du papier diagramme est de 6 cm/heure.

La température de l'échantillon, mesurée avec un potentiomètre (A.O.I.P, P I2) doit être notée sur les courbes par l'opérateur.

2. Les courbes $\Delta\theta = f(\theta)$ sont obtenues directement, grâce à un enregistreur X Y (Luxytrace de Sefram).

Les deux thermocouples indiquant θ et $\Delta\theta$ sont fermés sur deux galvanomètres sensibles en tension. Pour chacun d'eux, un commutateur permet de choisir la sensibilité qui convient le mieux à l'ampleur du phénomène étudié. Par action du spot sur une cellule photorésistante, l'un des galvanomètres commande le déplacement d'une tablette sur laquelle est fixé le papier (axe X), tandis que l'autre commande le déplacement du scripteur sur un axe perpendiculaire (axe Y).

On enregistre le phénomène le plus lent, c'est-à-dire



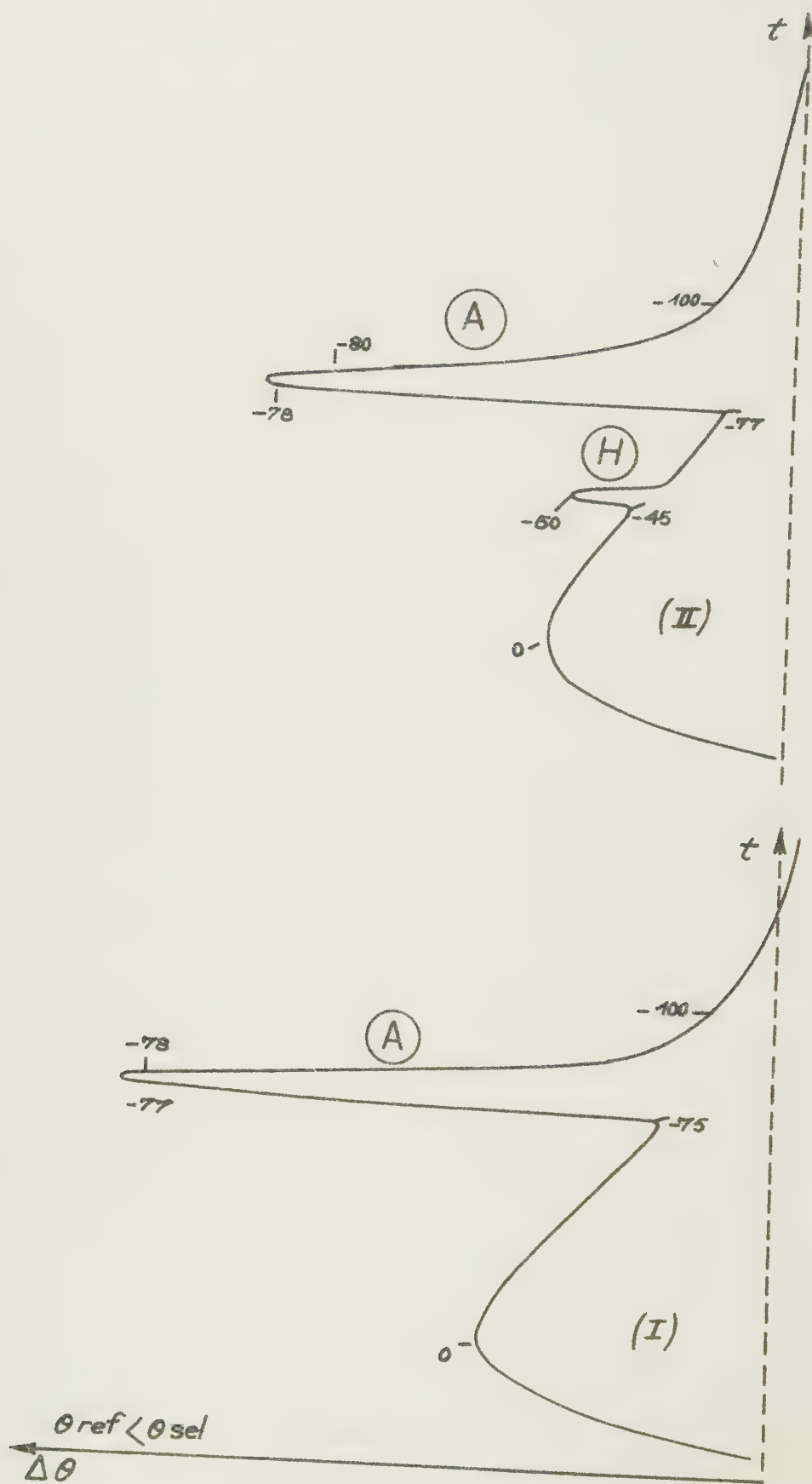


Fig. 2.3

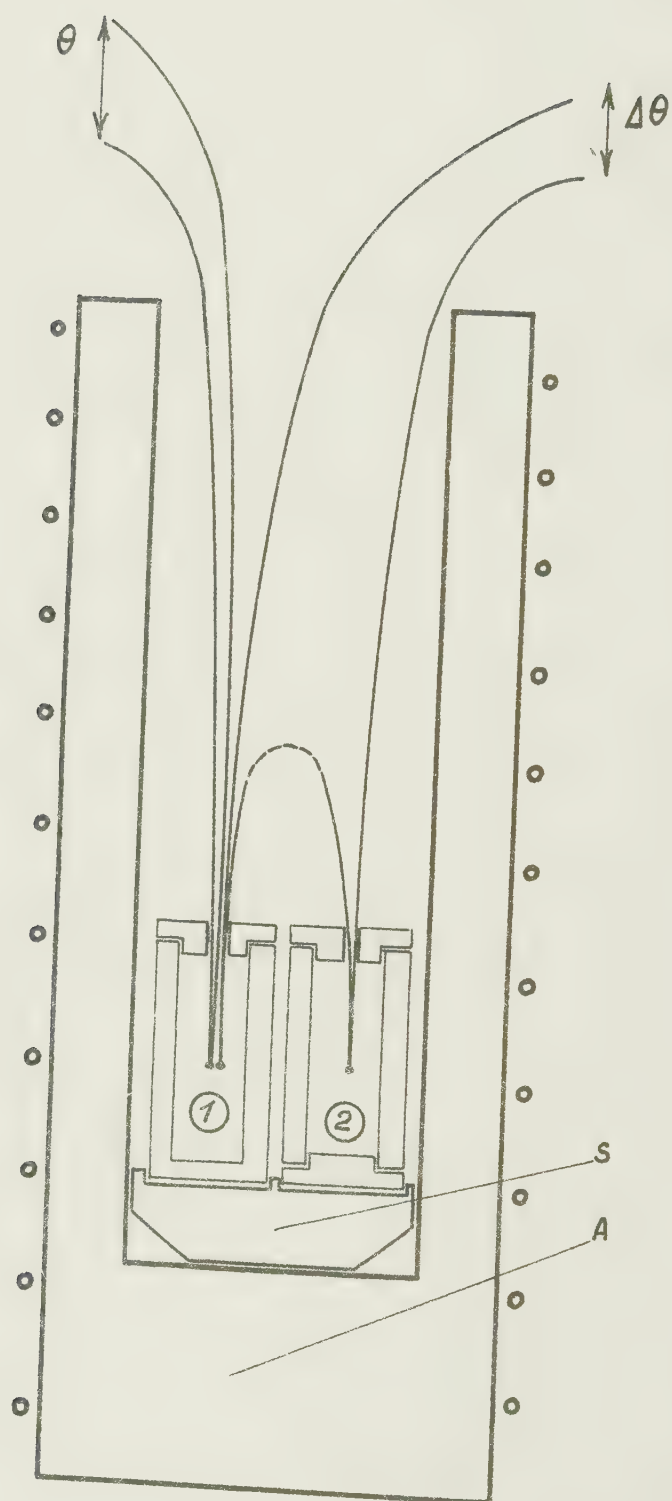
la variation de température, sur l'axe X. Lorsque la température passe de $+ 20^{\circ}\text{C}$ à $- 180^{\circ}\text{C}$ on a un déplacement du papier d'environ 23 cm. Un étalonnage préalable du papier diagramme en températures est nécessaire, puisque la force électromotrice d'un thermocouple n'est pas une fonction linéaire de la température. La différence $\Delta\theta$ est enregistrée sur l'axe Y avec une sensibilité égale, en général, à $17 \mu\text{v/cm}$ dans l'étude des cristaux, plus réduite dans le cas des solutions.

§ 7. Reproductibilité des résultats.

En s'attachant particulièrement à la reproductibilité des conditions expérimentales on a pu obtenir une reproductibilité satisfaisante des résultats, suffisante pour permettre la comparaison de ceux relatifs à des échantillons différents.

Une vérification de la reproductibilité des résultats obtenus avec notre dispositif a été fournie, par exemple, par la comparaison des courbes d'analyse thermique différentielle des cristaux de nitrate de cobalt au cours d'un premier cycle thermique (ce qui exige, pour chaque expérience, un nouveau remplissage du calorimètre).

L'élongation moyenne, observée sur une série de 8 mesures, de la grande anomalie, représentée en A sur les deux courbes de la figure 2.3. a été, pour le produit Prolabo (courbe II) de $119 \pm 4 \mu\text{v}$ entre $- 77$ et -78°C . La valeur moyenne, pour la même anomalie, mais pour une autre série de mesures, dans le cas du produit Merck (courbe I) a été de $137 \pm 7 \mu\text{v}$ entre $- 75$ et $- 77^{\circ}\text{C}$. La différence d'amplitude de cette anomalie, pour des échantillons d'origine différente, quoique faible, est donc indiscutable et sera expliqué plus loin.



- ① échantillon.
 ② référence

Fig. 2.4

De même, la présence sur la courbe II, d'un accident plus faible (noté H) à -45°C , a-t-elle pu être interprétée sans ambiguïté, eu égard à la reproductibilité des résultats, comme la preuve d'une anomalie supplémentaire. On verra qu'elle est due à la présence, dans l'hexahydrate, d'un léger excès d'eau.

¶ 2.2. Analyse thermique différentielle des solutions.

§ I. Dispositif expérimental.

Dans le cas des solutions, on enregistre des effets thermiques plus importants que dans le cas des cristaux. On peut donc craindre que la température de référence, lorsqu'elle est celle de la paroi du calorimètre, ne soit plus tout à fait indépendante du phénomène à étudier et, par suite, ne soit plus régulièrement variable avec le temps. Cela nous a conduit à utiliser le dispositif classique d'analyse thermique différentielle qui comprend deux calorimètres aussi identiques que possible, dont l'un contient la substance à étudier et l'autre une substance de référence qui ne présente aucune anomalie thermique dans l'intervalle de température considéré.

La figure 2.4. représente le dispositif expérimental. Le support de plexiglas S maintient côte à côte les deux calorimètres, mais sans qu'il y ait contact entre eux. L'ensemble est fixé dans le bloc d'uniformisation A. Comme précédemment, la température θ est celle mesurée au sein de l'échantillon.

§ 2. Substance de référence.

On a intérêt à choisir, lorsque cela est possible,

un corps dont les caractéristiques thermiques sont analogues à celles de la substance à étudier. Certains auteurs (38) (39) prennent même un mélange fait d'un corps de référence et d'une portion variable du corps à étudier, mais ceci a l'inconvénient de diminuer la sensibilité.

Un échantillon de nitrate de nickel déshydraté (hexahydrate ayant perdu un peu plus de deux molécules d'eau) a été utilisé ici comme substance de référence. Ce corps est de la même famille que ceux étudiés dans ce travail et n'a pas d'anomalies thermiques à basse température. On verra, au chapitre V, que les seuls échantillons de nitrate de nickel qui ont des anomalies sont ceux qui contiennent plus de 6 molécules d'eau.

On a choisi un sel suffisamment déshydraté, pour qu'une éventuelle réhydratation partielle, dans l'atmosphère du laboratoire, n'entraîne pas, pendant la durée des expériences, l'apparition des anomalies thermiques caractéristiques du sel ayant une teneur en eau importante. D'ailleurs, cette réhydratation, qui pourrait être rapide pour un sel exposé librement à une atmosphère humide, est beaucoup plus lente pour un échantillon placé dans une enceinte fermée.

On aurait pu également choisir, comme substance de référence, du nitrate de zinc dihydraté, puisque des échantillons de ce sel de plus en plus déshydratés, ne présentent plus d'anomalies à partir du tétrahydrate.

§ 3. Enregistrement des courbes.

En l'absence d'anomalies thermiques, la différence de température $\Delta\theta$ est plus importante que celle obtenue avec le dispositif précédent. C'est une fonction faiblement variable du temps.



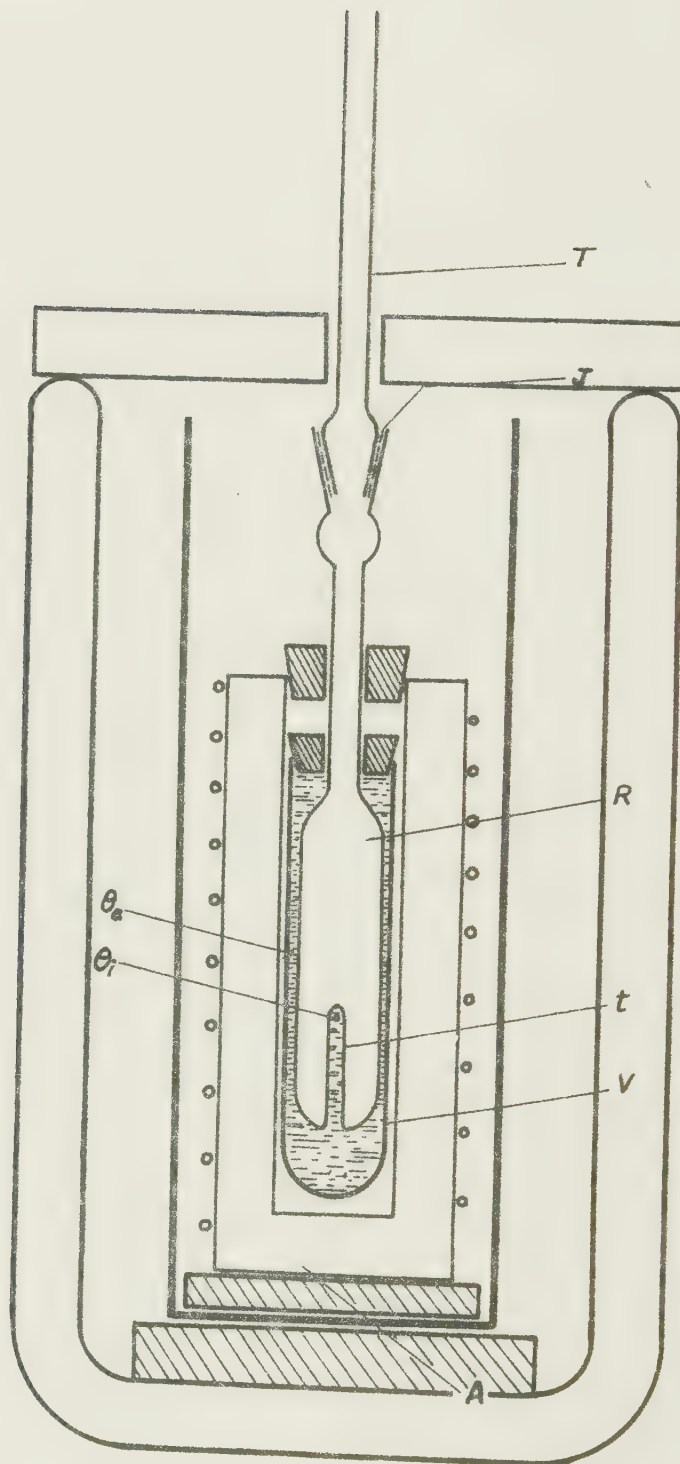


Fig. 2.5

Parmi les effets thermiques étudiés, certains sont ici assez importants, par exemple ceux qui correspondent à la solidification de la solution, pour nécessiter une diminution de la sensibilité des dispositifs d'enregistrement.

Les sensibilités le plus souvent employées ont été:

— pour $\Delta\theta = f(\theta)$

100 μV (soit $2,5^\circ$ à -120°C) pour 1 cm, sur les courbes de refroidissement et 43 μV (soit 1° à -120°C) pour 1 cm, sur les courbes d'échauffement.

— pour $\Delta\theta = f(t)$

54 μV (soit $1,3^\circ$ à -120°C) pour 1 cm, aussi bien pour les courbes de refroidissement que pour celles d'échauffement.

¶ 2.3. Dilatométrie en milieu liquide.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer les variations de volume accompagnant les anomalies thermiques des cristaux immergés dans un liquide approprié.

§ I. Le dilatomètre.

Le dilatomètre est représenté figure 2.5. Il est constitué d'un tube gradué T, dont la section a été vérifiée par pesées du tube après remplissage avec du mercure, et d'un réservoir R. Un joint téflon J assure l'étanchéité du rodage formant la jonction du tube et du réservoir.

Les différents réservoirs ont une capacité d'environ 20 cm^3 , le volume des tubes varie de 3,5 à 4,0 cm^3 , leur longueur est de l'ordre de 60 cm et leur diamètre intérieur voisin de 0,27 cm. Pour chaque expérience on utilise à peu près 12 cm^3 de sel.



§ 2. Le dispositif expérimental.

Le réservoir R est lui-même placé à l'intérieur d'un tube de verre V, rempli d'un liquide destiné à uniformiser la température. L'ensemble est introduit dans le bloc A utilisé en analyse thermique (figure 2.5.). Le refroidissement et le chauffage sont effectués suivant le même cycle que pour une analyse thermique différentielle, quelle que soit la température de solidification du liquide.

§ 3. Le repérage des températures.

Un thermocouple peut être introduit au centre du réservoir, dans un tube scellé à sa partie supérieure (t) . Un ou plusieurs autres thermocouples peuvent être placés à l'extérieur du réservoir, très près de celui-ci. On connaît alors la température θ_i à l'intérieur du réservoir et θ_e à l'extérieur. On peut donc aussi connaître la somme ou la différence de ces températures.

Nous pouvons ainsi mettre en évidence le sens et l'importance des anomalies thermiques qui accompagnent les brusques variations de volume, ainsi que leur domaine de température. Nous adopterons cependant, comme valeur des températures de ces anomalies, celles qui ont été par ailleurs déterminées par analyse thermique différentielle, car alors le thermocouple est placé directement au sein d'une quantité de produit moins grande et, par suite, thermiquement plus homogène.

§ 4. Le choix du liquide.

Nous avons choisi, parmi les liquides dans lesquels les cristaux de nitrates étudiés sont insolubles, ceux qui ont une température de fusion θ_f suffisamment basse pour per-

mettre l'étude de toutes les anomalies mises en évidence par analyse thermique différentielle.

L'éther de pétrole ($\theta_f < -130^\circ\text{C}$), l'éther éthylique ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ou oxyde d'éthyle, couramment appelé éther sulfurique ($\theta_f = -116^\circ\text{C}$) et le toluène ($\theta_f = -95^\circ\text{C}$), conviennent à priori pour cette étude. Ils ne présentent aucune anomalie thermique entre leur température de fusion et la température ambiante.

§ 5. Le repérage du niveau.

Une variation du niveau du liquide de 1 mm, dans le tube gradué en mm, correspond à une variation de volume de l'ordre de 6 mm^3 , soit environ 0,05 % du volume du sel.

Une variation du niveau du liquide de 1 division, dans le tube gradué en 1/100° de cm^3 , correspond à une variation relative de volume de 0,08 %.

Un dispositif suiveur de niveau, permettant l'enregistrement automatique des résultats a été récemment mis en service, mais la plupart des mesures de ce travail ont été effectuées par observation directe. Par suite de la variation continue du niveau, en fonction de la température, il n'a pas été possible de repérer ce niveau avec certitude, à mieux qu'un quart de division près. En fait, la construction, point par point, de la courbe représentant le volume en fonction de la température montre que la dispersion des points est très réduite.

§ 6. Interprétation des résultats.

On note la hauteur h du liquide dans le dilatomètre, en fonction de la température (θ_i ou θ_s) aussi bien lorsque la température décroît, entre la température ordinaire

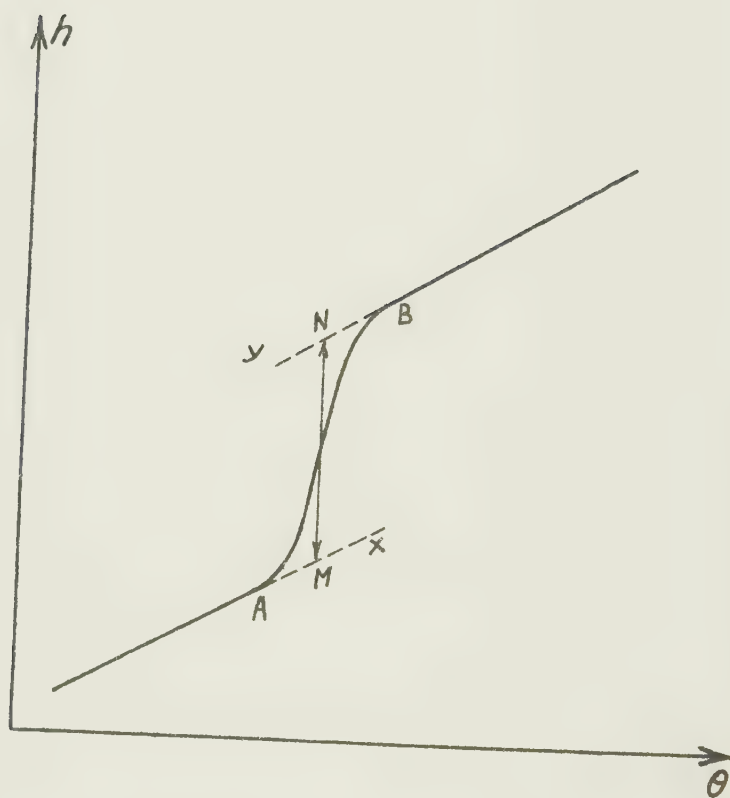


Fig. 2.6

et le point de congélation du fluide utilisé que lorsqu'elle croît.

Quand une discontinuité de volume se produit dans l'échantillon, on observe une variation du niveau du liquide rapide, mais s'étalant un peu dans le temps, sur un intervalle de température de plusieurs degrés (figure 2.6.). Cela pourrait s'expliquer par l'inertie thermique du liquide entrant dans le tube ou le quittant au cours d'une brusque variation de volume du sel. Il paraît toutefois beaucoup plus vraisemblable de penser qu'il s'agit simplement d'une conséquence du gradient de température dans les cristaux, inhérent à la quantité de produit nécessaire pour une expérience de dilatométrie.

Nous avons admis que la variation de volume subie par la totalité du sel en expérience, est représentée par la distance verticale MN (figure 2.6.) entre les prolongements Ax et By des parties rectilignes des courbes, avant et après l'anomalie.

§ 7. Mesure du coefficient de dilatation.

L'observation des variations de volume, telle qu'elle vient d'être décrite, a seulement permis de déterminer les discontinuités de volume qui accompagnent les anomalies thermiques. Elle a été suffisante pour compléter les résultats obtenus par analyse thermique, mais elle ne peut pas permettre, sans précautions supplémentaires, de déterminer le coefficient de dilatation des différents produits étudiés.

Nous avons récemment modifié le dilatomètre pour diminuer le volume de la colonne de liquide AB (figure 2.7.)



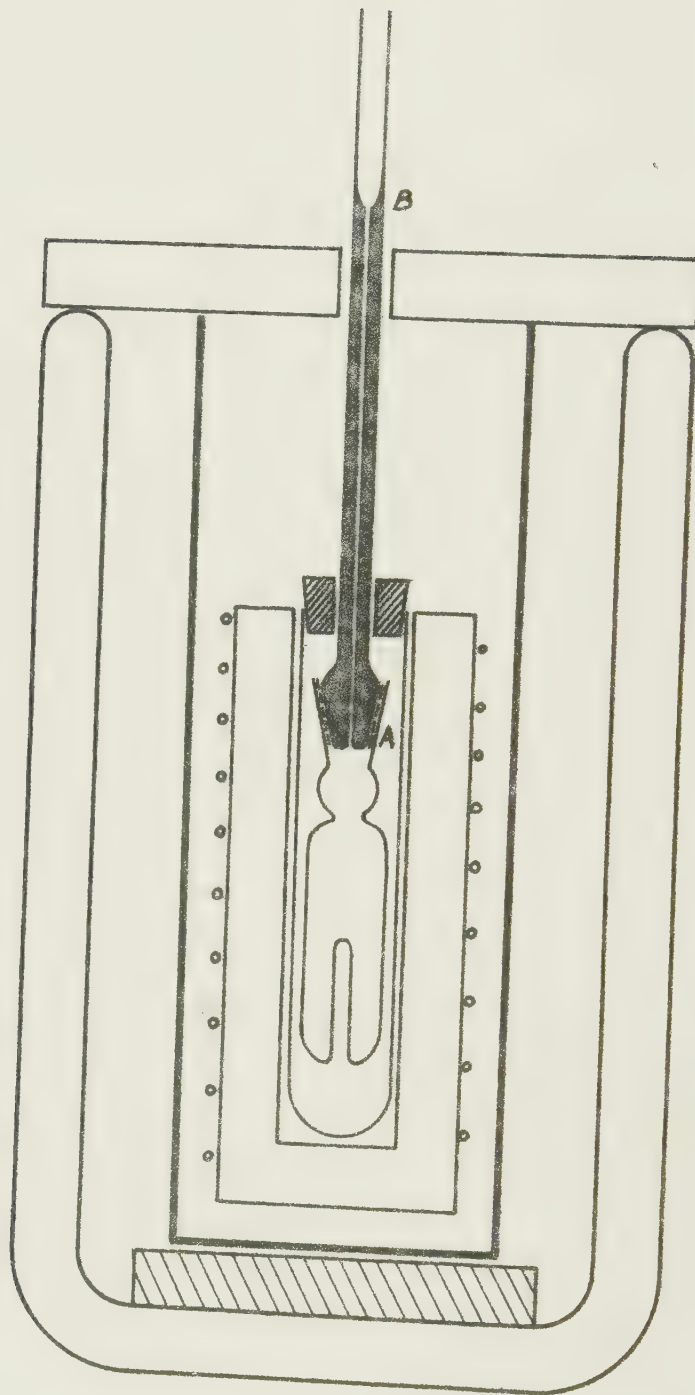


Fig. 2.7

dont la température n'est pas définie. Une modification du régime de chauffage permet, d'autre part, d'obtenir une meilleure uniformité de la température dans le produit. Cependant les courbes de dilatométrie de ce travail ont toutes été tracées avec le premier dispositif.

Un dispositif analogue a permis à Pöyhönen (40) de déterminer, au-dessus de la température ordinaire, le coefficient de dilatation de NH_4Cl et NH_4Br .

II 2.4. Dilatométrie solide.

Des essais de dilatométrie solide ont été faits sur des barreaux obtenus à partir de cristaux préalablement broyés puis agglomérés par compression.

§ I. Les dilatomètres.

Deux dilatomètres à enregistrement photographique ont successivement été utilisés : un dilatomètre Adamel, type Chévenard, et un dilatomètre Leitz, type Bollenrath. Ces deux dilatomètres font intervenir la dilatation d'une substance de référence de même longueur que l'échantillon et ils sont livrés par les constructeurs avec des fours pouvant atteindre des températures de 1000°C . Il a donc fallu réaliser une adaptation aux mesures à basse température, en remplaçant le four par une enceinte susceptible d'être refroidie à la température de l'azote liquide et réchauffée ensuite lentement.

§ 2. Le repérage des températures.

Pour les deux dispositifs, la dilatation de la substance de référence est proportionnelle au déplacement du spot sur l'axe horizontal, ce qui permet un étalonnage préalable de



cet axe en température. Cependant, par ce procédé, la température n'est souvent déterminée qu'à plusieurs degrés près.

§ 3. Courbes expérimentales.

1. Dilatomètre Adamel.

Le pyros, normalement utilisé comme substance de référence pour les expériences au-dessus de la température ordinaire, a été remplacé ici par un barreau de KCl, dont la variation de longueur est plus importante à basse température. Le système optique produit sur l'axe horizontal une amplification de 140, ce qui entraîne, par exemple, sur la plaque photographique, un déplacement du spot de 12 mm lorsque la température varie de - 50 à 0°C. Le déplacement du spot sur l'axe vertical est proportionnel à la différence des dilatations du corps à étudier et de la substance de référence; l'amplification du levier optique est de 296 dans cette direction.

2. Dilatomètre Leitz.

Le déplacement du spot sur l'axe horizontal est proportionnel à la dilatation de la substance de référence et sur l'axe vertical, il est proportionnel à la dilatation de la substance étudiée. Sur les deux axes, l'amplification est de l'ordre de 200. Un système optique permet, de plus, de multiplier le déplacement du spot par 2 ou par 4, mais il multiplie par le même facteur, les dimensions du spot et l'épaississement du tracé qui en résulte n'augmente pas la précision dans les mêmes proportions. On a utilisé comme substance de référence, l'un ou l'autre des trois échantillons métalliques (chronin, cuivre électrolytique ou aluminium pur) fournis avec l'appareil.



§ 4. Résultats obtenus.

Quel que soit le dispositif d'enregistrement utilisé, les divers essais de dilatométrie, à basse température, avec des barreaux de nitrate de cobalt, de nickel ou de zinc hexahydraté n'ont pas permis d'obtenir des résultats reproductibles.

Les résultats les plus divers ont été enregistrés, pour un même barreau, au cours de refroidissements et de réchauffements successifs, ainsi que pour des barreaux différents d'un même produit préparés et étudiés apparemment dans les mêmes conditions.

§ 5. Causes d'erreurs.

1. La compression nécessaire à l'agglomération des cristaux se traduit souvent par une élimination importante d'une phase liquide. Il est alors difficile de préciser la composition du sel constituant le barreau solide obtenu. C'est là, sans doute, la principale cause d'erreur, car nous verrons, dans les chapitres suivants, l'influence de faibles variations de la teneur en eau. D'autre part, il n'est pas impossible que l'agglomération, sous une forte poussée, provoque une modification du comportement du sel étudié.

2. La répartition des efforts de compression n'est certainement pas uniforme dans un échantillon donné, ni reproductible d'un échantillon à l'autre.

3. Le barreau à étudier et la substance de référence sont placés côte à côte dans l'enceinte refroidie à la température de l'azote liquide alors que les miroirs du système optique doivent rester à la température ordinaire. Il en résulte une mauvaise définition de la température des intermédiaires en quartz qui transmettent le mouvement et de plus,



un dépôt de glace parfois important, dû à la condensation de la vapeur d'eau sur les parties froides des poussoirs, qui peut empêcher la libre transmission du mouvement de dilatation des échantillons. Un des inconvénients de l'enregistrement photographique est de ne pas permettre de détecter immédiatement un tel défaut de fonctionnement.

4. Le refroidissement ne peut être obtenu que par plusieurs remplissages successifs de l'enceinte en azote liquide. On verra, au chapitre III, que pour les nitrates étudiés, en particulier pour le nitrate de cobalt, les conditions de refroidissement modifient de façon importante les différentes anomalies.

5. En ce qui concerne le nitrate de cobalt, il convient de signaler que l'étude des barreaux n'a jamais pu être effectuée au-dessous de -75°C . En effet, la transformation du sel qui se produit à cette température, pour un refroidissement rapide, s'accompagne toujours d'une destruction du barreau.

6. Au cours d'essais effectués sur des barreaux de nitrate de magnésium, au-dessus de la température ordinaire, nous avons bien obtenu des courbes de dilatation ayant la même allure générale et indiquant, à $+70^{\circ}\text{C}$, une discontinuité de volume reproductible, mais les valeurs du coefficient de dilatation, sur les diverses courbes, sont très notablement différentes.

§ 6. Conclusion.

En résumé, nous sommes obligés d'admettre que l'étude des dilatations sur des barreaux comprimés ne peut être prise en considération, tout au moins en ce qui concerne les produits étudiés; c'est une question qui devra être reprise

ultérieurement, d'une manière systématique.

¶ 2.5. Thermogravimétrie.

Les mesures relatées dans ce paragraphe ont été effectuées dans le but d'obtenir le dosage des produits étudiés. Les résultats en seront donnés au ¶ 2.6. § I.

§ I. Principe des mesures.

L'étude de la décomposition, par chauffage, du nitrate de cobalt, a été effectuée avec une thermobalance Adamel à enregistrement photographique.

Nous avons réglé le chauffage pour obtenir une élévation de température de 300 degrés à l'heure, jusqu'à 1050°C. La sensibilité de l'appareil est adaptée au poids de l'échantillon; celle choisie pour des échantillons d'un poids voisin de 1 g correspond à un déplacement vertical du spot d'environ 24mm pour une variation de masse de 0,1 g; elle varie très légèrement avec la charge que supporte le fléau. L'étalonnage doit donc être refait pour chaque enregistrement.

Une étude détaillée des différentes causes d'erreurs dues au principe même du dispositif expérimental a été faite, au Laboratoire, en collaboration avec Jubin (41). Elle a permis de déterminer la précision que l'on peut obtenir si on utilise ce dispositif pour doser la teneur en eau du sel initial à partir du poids des oxydes stables formés au cours du grillage.

§ 2. Courbe expérimentale.

La figure 2.8. reproduit une courbe expérimentale. La perte de poids commence dès + 50°C, lentement d'abord,



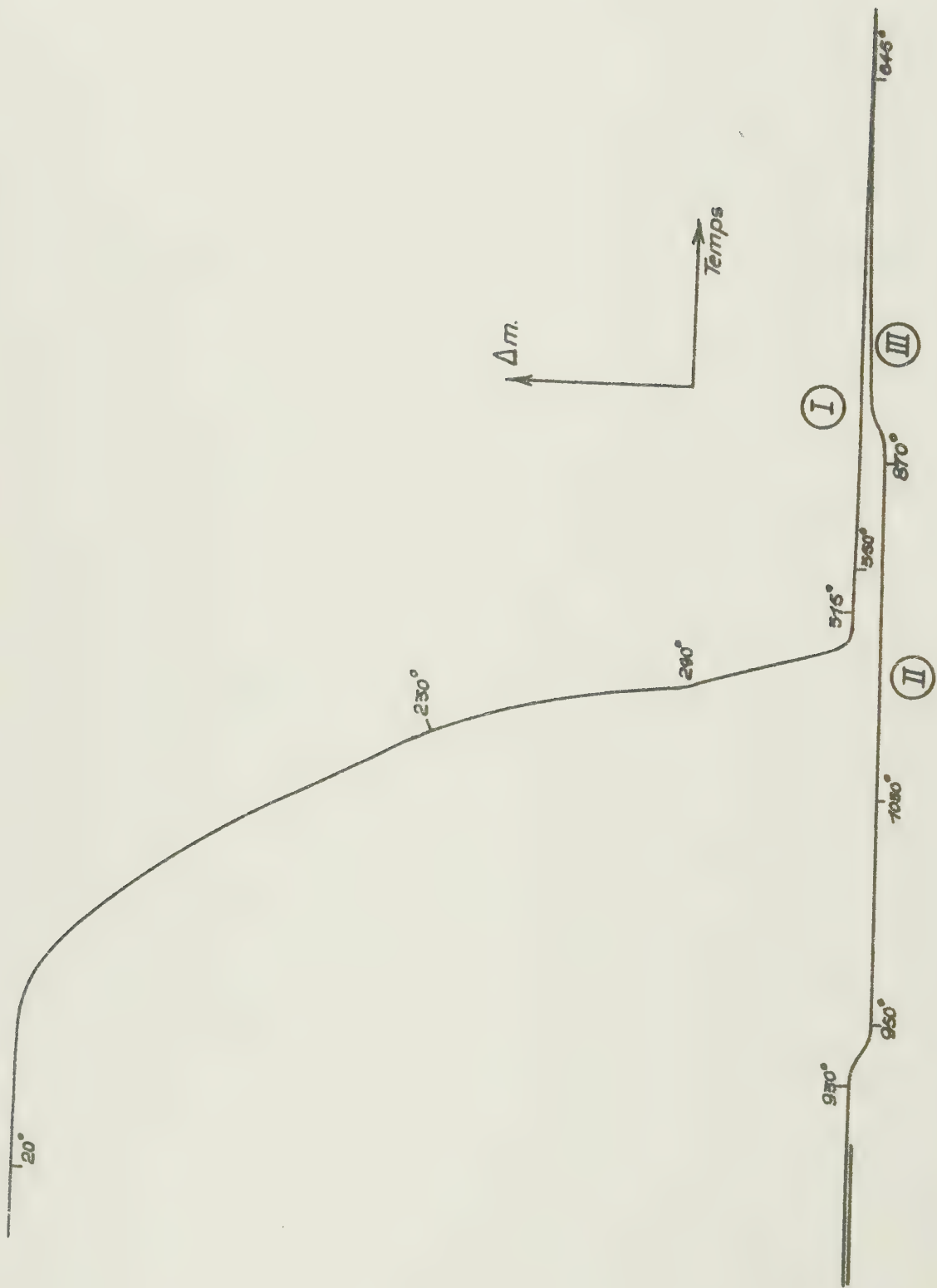


Fig. 2.8

puis s'accroît à partir de 100°C. Bien que le chauffage de 300°/heure soit trop rapide pour observer dans de bonnes conditions, la formation des composés intermédiaires, on note, sur toutes les courbes, un point anguleux très net à 290°C. Un premier palier (I) commence au-delà de 300°C et le composé correspondant est stable jusqu'à 920°C environ. A partir de cette température, on note une nouvelle perte de poids. Un deuxième corps stable se forme, de 950 à 1050°C (palier II). Au refroidissement, ce composé reste stable au moins jusqu'à 850°C. On observe alors une augmentation de poids puis un nouveau palier (III), très proche du palier I, mais qui n'est cependant pas tout à fait confondu avec lui. Ce palier III reste horizontal jusqu'à la température ordinaire. L'horizontale qui lui correspond n'a pas été représentée entièrement pour ne pas surcharger la figure. En fait, cette courbe expérimentale doit être, à l'interprétation, légèrement corrigée, pour tenir compte de la variation de la poussée de l'air avec la température.

§ 3. Composés formés pendant la décomposition.

I. Point anguleux à + 290°C.

Ce point existe sur tous les enregistrements, mais le composé formé n'est pas assez stable pour qu'il soit possible de l'identifier avec certitude, surtout en chauffage rapide.

Sa masse moléculaire, déterminée sur l'ensemble des courbes, est connue à 4 % près. On peut envisager la formation du nitrate basique $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Co}(\text{OH})_2$ par comparaison avec les résultats obtenus par divers auteurs, au cours de la décomposition des nitrates de nickel et de zinc :

a) Weigel (16) et ses collaborateurs (23), en étudiant la pyrolyse du nitrate de nickel, ont obtenu le composé $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$; ils l'ont identifié par dosage chimique et



par étude aux rayons X. Sur les courbes d'analyse thermogravimétrique, pour un chauffage de 100 degrés/heure, il se manifeste par un palier à 265°C. Ce composé a également été obtenu par Prost et Robin (27).

b) Des résultats analogues ont été obtenus pour le nitrate de zinc par Pons (42). Le composé $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ se manifeste par un palier à 230°C sur les courbes d'analyse thermogravimétrique correspondant à un chauffage de 60 degrés/heure. Ce même composé a aussi été mis en évidence, par cet auteur, au cours d'essais isothermes. Le palier correspondant au composé stable existe alors pour les températures de 120 et 140°C.

2. Palier I.

Ce palier I commence à partir de 300° C mais il ne semble correspondre à un composé vraiment stable qu'au-delà de 700°C. Ce composé est l'oxyde Co_3O_4 dont la formation a été signalée par Pascal (43) comme "le produit obtenu par chauffage à l'air, jusqu'au rouge sombre, des sels de cobalt, en particulier du nitrate". Plus récemment, Wendlant (44) qui étudiait la décomposition d'une quinzaine de nitrates métalliques a signalé la formation de l'oxyde Co_3O_4 dès 290°C, mais la courbe thermogravimétrique donnée par cet auteur est interrompue peu après cette température.

3. Palier II.

La décomposition, au-delà de 900°C, de l'oxyde Co_3O_4 en oxyde CoO et en oxygène, a été signalée par Pascal (43) et Gallais (45). Elle a également été obtenue par Keely et Maynor (46) entre 1000 et 1010°C. Il semble donc que le palier que nous observons, de 950 à 1050°C, corresponde à la formation du composé CoO .

4. Palier III.

Au refroidissement, c'est au-delà de 850°C , que CoO s'oxyde pour former un résidu très proche de Co_3O_4 . On a pu, cependant, constater que pour une même température, on n'obtient pas, sur l'enregistrement, la superposition exacte des deux tracés. Pour des températures différentes, il faut en effet, nous l'avons dit, tenir compte de la variation de la poussée de l'air sur le creuset, en fonction de la température.

II 2.6. Dosage des cristaux.

L'hexahydrate est la forme normale des cristaux de nitrate de cobalt, de nitrate de nickel et de nitrate de zinc. Mais ces trois sels sont très sensibles à l'état hygrométrique de l'atmosphère à laquelle ils sont exposés puisqu'en atmosphère humide, l'absorption d'eau peut aller jusqu'à la dissolution des cristaux. Ces variations importantes de l'état d'hydratation nous ont conduit à rechercher une méthode de dosage permettant :

a) de connaître la teneur en eau des produits commerciaux ainsi que celle des cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution saturée.

b) de contrôler périodiquement la teneur en eau d'un échantillon donné.

§ I. Dosage thermogravimétrique du nitrate de cobalt.

L'observation de la stabilité des produits de décomposition par chauffage, du nitrate de cobalt, nous a conduit à calculer la composition du sel initial à partir du poids d'oxyde Co_3O_4 formé entre 700 et 900°C .

Le calcul de cette composition, à partir du poids

d'oxyde CoO formé au-delà de 950°C donne des résultats en bon accord, aux erreurs d'expériences près, avec ceux obtenus à partir du palier de Co_3O_4 .

Cependant, cette méthode n'a pas permis de déterminer le nombre de molécules d'eau contenues dans différents échantillons de nitrate de cobalt avec une précision dépassant 0,1 molécule d'eau par molécule de sel.

De plus, il faut ajouter aux erreurs expérimentales, une incertitude possible sur la pureté des oxydes obtenus. Signalons à titre de comparaison, que pour le sel de nickel, Weigel (16) indique, à 300°C , de 3 à 4 % d'impuretés dans l'oxyde NiO sous forme de gaz occlus (vapeur d'eau, vapeurs nitriques, gaz carbonique de l'air).

§ 2. Dosage chimique du nitrate de cobalt.

Parmi les nombreuses méthodes de dosage chimique, nous avons utilisé la précipitation du cobalt sous forme de mercurithiocyanate, décrite par Lamure (47). Ce précipité est stable jusqu'à 200°C et contient seulement 11,98 % de cobalt, ce qui donne un coefficient d'analyse intéressant. Mais la principale cause d'incertitude de ce dosage provient de la solubilité du précipité dans un excès de réactif. La pesée du précipité immédiatement après le séchage à l'étuve à 90°C ne donne pas un résultat bien défini; or, si l'on attend le refroidissement, le sel peut avoir absorbé de la vapeur d'eau.

§ 3. Précision de ces deux méthodes de dosage.

La méthode chimique, comme la méthode thermogravimétrique, ne permettent pas de déterminer sûrement la teneur en eau à mieux que 0,1 molécule par molécule de sel. Or les premiers résultats obtenus en analyse thermique différentielle ont montré qu'une plus grande précision était nécessaire.



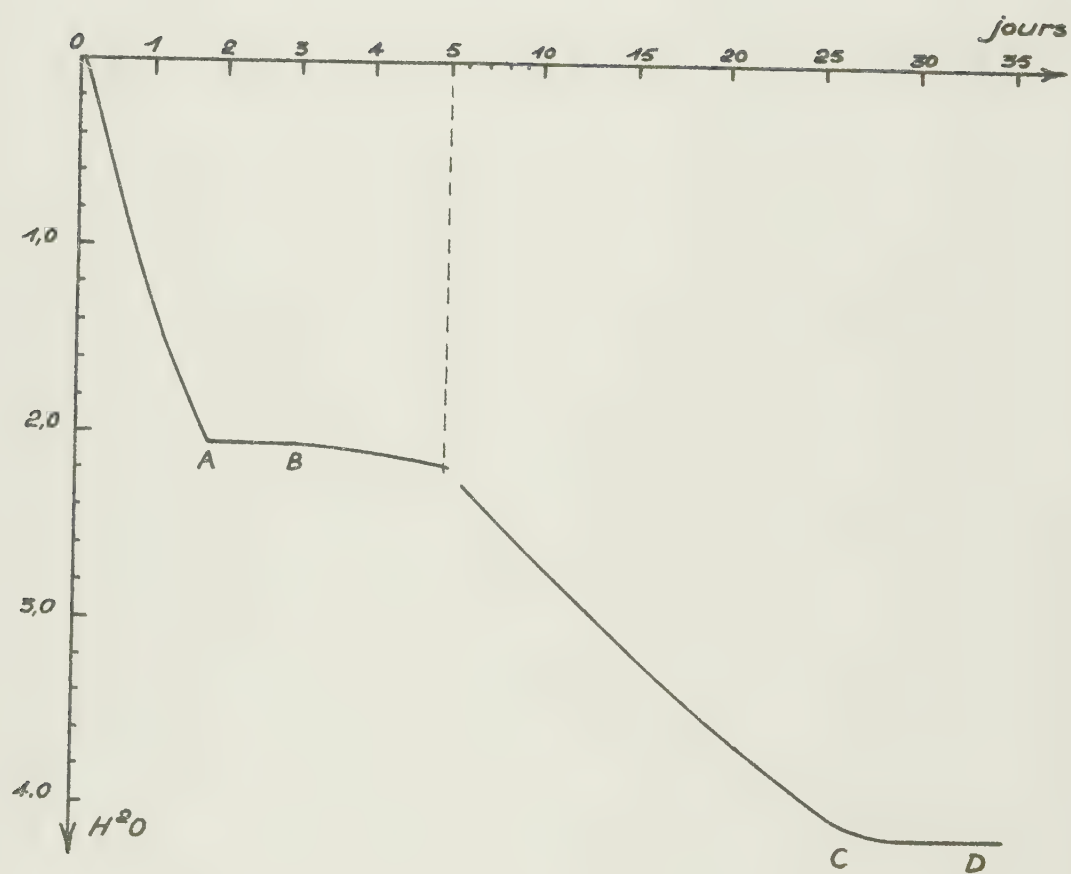


Fig. 2.9

En effet, une variation de la teneur en eau inférieure à 0,1 molécule par molécule de sel peut modifier de façon importante les courbes d'analyse thermique.

Ces deux méthodes de dosage permettent donc seulement de conclure que le sel initial est, dans la plupart des cas, voisin de l'hexahydrate pour les produits commerciaux et que le sel recristallisé et séché sur papier filtre contient, en général, un peu plus de 6 molécules d'eau; sa teneur en eau est variable suivant les échantillons et dépend beaucoup de la façon dont les cristaux ont été séchés.

§ 4. Dosage par déshydratation des nitrates hexahydratés.

Un dosage plus fin a pu être fait, par pesées des échantillons au cours de la déshydratation.

I. Nitrate de cobalt.

a) Courbe expérimentale.

La figure 2.9. représente, en fonction du temps, la variation de masse de cristaux de nitrate de cobalt placés, à la température ordinaire, dans un dessiccateur à acide sulfurique (48). Le palier AB est obtenu deux jours environ après le début de l'expérience; il correspond au tétrahydrate. Ce tétrahydrate reste stable au moins 24 heures, puis de déshydrate à son tour, mais beaucoup plus lentement. Le deuxième palier CD qui correspond à la formation du dihydrate est obtenu seulement un mois après. Ce dihydrate, conservé dans le dessiccateur, y est alors stable. En effet, on n'a pas observé de déshydratation du dihydrate même après plus d'un an de séjour dans le dessiccateur à acide sulfurique.

b) Principe du calcul.

Le principe du calcul est le même que pour un dosage thermogravimétrique : la détermination de la variation de



masse et de la nature du composé formé permet de calculer la composition du sel initial. Plusieurs causes d'erreurs rencontrées dans la méthode thermogravimétrique sont ici éliminées, par exemple, celles provenant, pour la détermination de la masse, de la mesure de longueurs et de l'étalonnage sur le papier photographique, ou celles provenant de la variation de la poussée de l'air avec la température.

c) Précision de la méthode.

Pour un échantillon de 3 g de nitrate de cobalt hexahydraté, la perte de 0,1 molécule d'eau pour 1 molécule de sel, correspond à une variation de masse de l'ordre de 20mg. Or, la masse du sel pendant la durée du palier correspondant au tétrahydrate, ne varie pas de 1 mg, pour un échantillon de 3 g. La stabilité du palier relatif au dihydrate est encore meilleure.

Pour l'échantillon dont la déshydratation est représentée figure 2.9. , le tétrahydrate a été obtenu après le départ de $2,06_4$ molécules d'eau et le dihydrate après le départ de $4,05_8$ molécules d'eau, à partir du sel initial. On a alors attribué à ce sel initial la composition $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,06 \text{H}_2\text{O}$.

Cette méthode est donc plus précise que les précédentes; cependant, quelle que soit la méthode de dosage utilisée pour déterminer la teneur en eau des cristaux, on ne peut obtenir qu'une valeur moyenne pour l'échantillon considéré, les divers cristaux qui le constituent n'ayant vraisemblablement pas tous la même composition.

2. Nitrate de zinc et nitrate de nickel.

La même méthode de dosage a été employée pour les nitrates de zinc et de nickel. La figure 2.10. représente la

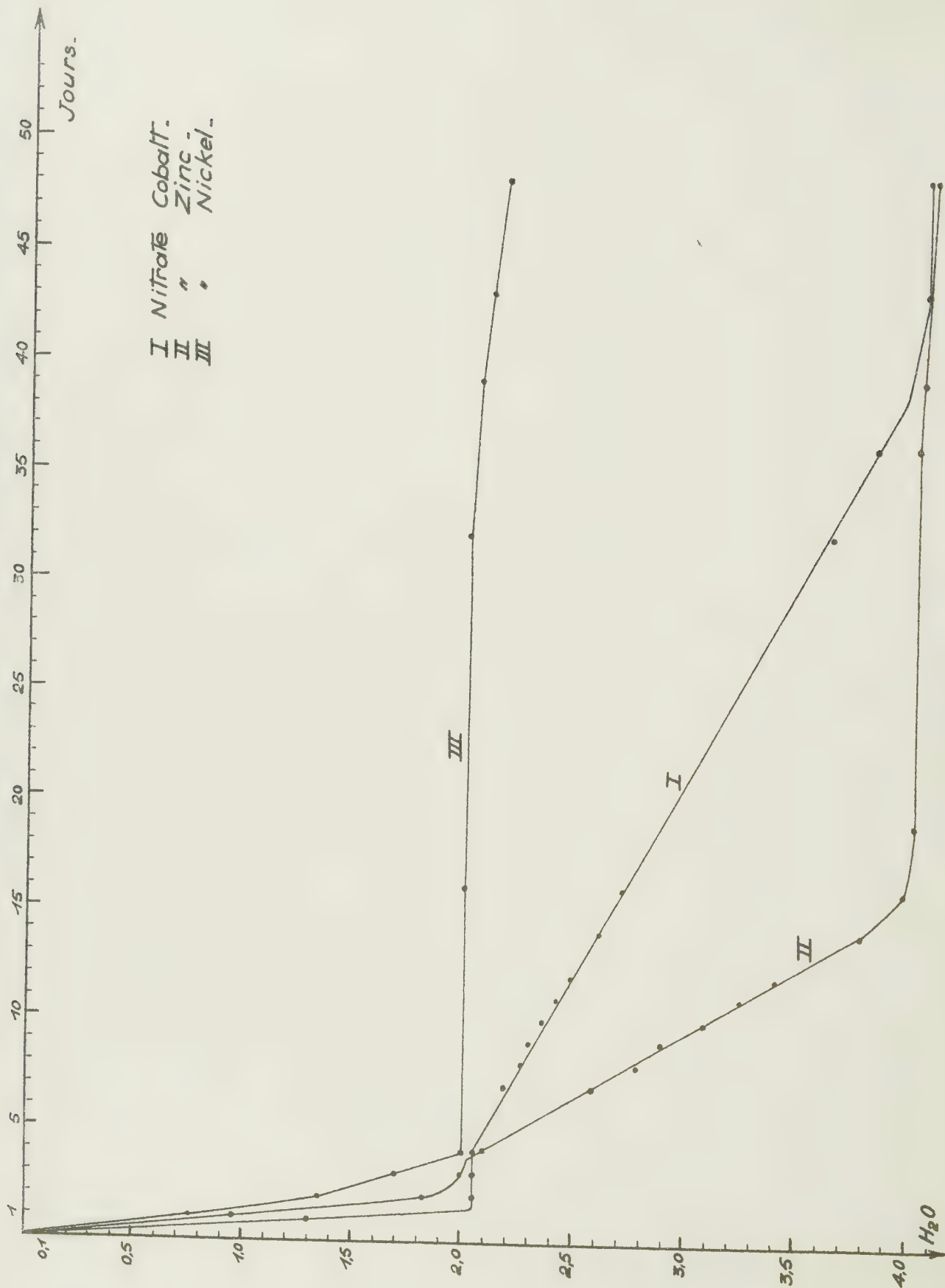


Fig. 2. 10

diminution de la teneur en eau, en fonction du temps, d'un échantillon de nitrate de zinc (courbe II), d'un échantillon de nitrate de nickel (courbe III) et à titre de comparaison, d'un échantillon de nitrate de cobalt (courbe I). Ces trois échantillons, placés dans le même dessiccateur, avaient la même masse initiale.

a) Nitrate de zinc.

Pour le nitrate de zinc, le passage par la composition correspondant au tétrahydrate se traduit seulement par un ralentissement de la déshydratation, sans qu'il y ait de véritable palier. Pour ce sel, le seul palier utilisable pour un dosage est donc celui du dihydrate (49). Le dihydrate reste stable pendant plus de 10 jours dans le dessiccateur, mais il semble que la déshydratation reprenne ensuite très lentement.

b) Nitrate de nickel.

Par contre, pour le nitrate de nickel, le tétrahydrate est beaucoup plus stable que les hydrates correspondants de zinc et de cobalt (50). C'est la formation de ce composé qui est utilisée pour les dosages.

c) Exemple de résultats.

Les paliers observés, figure 2.10, correspondent, pour le nitrate de zinc, au départ de $4,03_1$ molécules d'eau et pour le nitrate de nickel, au départ de $1,99_8$ molécules d'eau. On a donc attribué aux sels utilisés pour cette expérience, les compositions $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,03 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dosage des solutions.

L'observation de la diminution de masse, en fonction du temps, jusqu'à l'obtention du palier du tétrahydrate

a également été utilisée comme méthode de dosage pour les solutions de nitrate de cobalt en équilibre avec les cristaux, prélevées à différentes températures (Cf ¶ 5.5. § I).

¶ 2.7. Etude aux rayons X.

L'étude de la diffraction des rayons X par les nitrates a été effectuée sur des échantillons sous forme de poudre :

- soit avec un diffractomètre (C.G.R.)
- soit avec un cristallobloc (C.G.R. type IO modifié) équipé pour l'enregistrement photographique : chambre Debye-Scherrer et chambre Seemann-Bohlin.

Dans tous les cas, nous avons utilisé une antithode de cobalt.

§ I. Diagrammes Seemann-Bohlin.

Le montage de Seemann-Bohlin nécessite l'emploi d'un monochromateur permettant d'isoler le rayonnement $K\alpha_I$ du cobalt ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$).

L'échantillon plan, de 10 mm de diamètre utile, est préparé en serrant dans le porte échantillon, les cristaux réduits en poudre et placés entre 2 feuilles de papier cellophane ou d'aluminium mince.

On utilise un film de 35 mm de hauteur, mais la hauteur utile du diagramme est seulement 10 mm, ce qui est suffisant en raison de l'élargissement des raies observé dès que l'on s'écarte trop du plan équatorial, pour lequel seul, la focalisation est excellente. Le porte-film employé a un diamètre de 60 mm.

Nous avons utilisé le montage par transmission :

- Pour la position de transmission symétrique (tache centrale de diffraction au centre du film), le domaine angulaire exploré correspond à un angle de Bragg de $\pm 22^{\circ} 30'$ de part et d'autre de la tache centrale.
- En modifiant l'orientation de la chambre et de l'échantillon par rapport au faisceau direct, on peut obtenir une dissymétrie plus ou moins importante. Si la tache centrale était située à une extrémité du film, le domaine angulaire couvert serait alors de 45° mais d'un seul côté. En fait, nous n'avons jamais exploré un domaine angulaire supérieur à 35° .

Pour la plus grande partie des diagrammes, nous avons utilisé des temps de pose de l'ordre de 2 heures pour les nitrates de cobalt et de l'ordre de 3 à 4 heures pour les autres nitrates, zinc en particulier.

§ 2. Diagrammes Debye-Scherrer.

Le rayonnement obtenu avec l'anticathode de cobalt est ici simplement filtré (filtre de fer de 0,015 mm d'épaisseur).

L'échantillon filiforme est préparé en remplissant de poudre très fine un tube en verre de Lindemann, sur une hauteur de quelques centimètres. Les tubes le plus souvent employés ont un diamètre intérieur de 0,3 ou 0,5 mm.

Le porte-film cylindrique a un diamètre de 76 mm et une hauteur de 35 mm, mais comme précédemment, la partie évidée qui permet le passage des rayons diffractés a seulement une hauteur de 10 mm. Ici, les raies de diffraction obtenues sont disposées symétriquement de part et d'autre du faisceau direct.

§ 3. Emploi du diffractomètre.

Le générateur de rayons X est un cristallobloc C.G.R. type 20.

Les échantillons plans utilisés ont été préparés :

- soit en collant sur une plaquette de verre des cristaux agglomérés par du collodion,
- soit en agglomérant des cristaux par compression: on obtient alors des pastilles de 25 mm de diamètre.

La comparaison des diagrammes obtenus avec des échantillons d'un même sel préparés par l'une ou l'autre méthode peut permettre éventuellement, de déceler la formation d'orientations préférentielles des cristaux pendant la préparation des échantillons.

L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe du goniomètre, avec une vitesse qui est rigoureusement la moitié de celle du compteur. Parmi les vitesses possibles, nous avons utilisé celle qui correspond à une variation de l'angle de Bragg de $1/6^\circ$ de degré par minute. Il faut alors 8 heures pour obtenir une rotation de 80° . La lecture des angles se fait sur un vernier muni d'un tambour micrométrique au $1/100^\circ$ de degré. On peut théoriquement ajuster le zéro de l'appareil à $1/100^\circ$ de degré près. En fait, la position des raies de diffraction n'est pas déterminée avec une précision supérieure à $1/20^\circ$ de degré.

§ 4. Résultats obtenus par ces différentes méthodes.

L'emploi du diffractomètre permet de déterminer la position des raies de diffraction avec une bonne précision. Cependant, cette méthode est assez longue à mettre en oeuvre puisqu'après la mise en place de l'échantillon et le réglage

de sa position par rapport au faisceau de rayons X, 8 heures sont encore nécessaires pour obtenir une variation de l'angle de Bragg de 80° . Pendant toute la durée d'un enregistrement, il faut évidemment que les conditions extérieures auxquelles sont soumis les échantillons, en particulier la température et l'humidité, n'entraînent pas de modifications notables de ces échantillons. (Par temps humide, la destruction complète d'un échantillon de nitrate de cobalt aggloméré avec du collodion a été observée moins de 3 heures après sa mise en place sur le goniomètre.)

Les méthodes photographiques sont plus rapides, ce qui rend possible l'observation de l'évolution d'un échantillon au cours d'une même journée, par exemple pour des changements de phase successifs (Cf ¶ 3.5.) ou pour les échantillons prélevés en cours de déshydratation (Cf ¶ 4.I. § 2.)

La préparation des échantillons et leur mise en place ne présente aucune difficulté pour la méthode de Seemann-Bohlin, mais, comme pour le diffractomètre, bien que pendant moins longtemps, ces échantillons sont à la merci des conditions extérieures, en particulier de l'état hygrométrique. Si les cristaux enfermés dans un tube de Lindemann sont bien protégés, c'est pendant le remplissage du tube que leur teneur en eau peut se modifier rapidement.

Les premiers diagrammes obtenus nous ont rapidement conduit à abandonner la méthode Debye-Scherrer au profit de celle de Seemann-Bohlin, pour laquelle les diagrammes sont plus nets et les raies beaucoup plus fines (tout au moins dans leur partie centrale), donc plus faciles à repérer. Une règle, type Hilger, utilisée pour le dépouillement des spectres, nous a permis de déterminer la position des raies à 0,1 mm près.

Pour le calcul de l'angle de Bragg, à partir

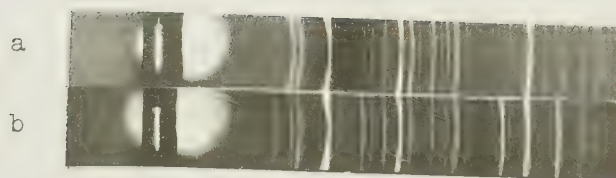


Fig. 2.11

de la position des raies, nous avons utilisé la superposition, sur un même film, du diagramme à étudier et d'un diagramme connu, par exemple celui de l'aluminium. La figure 2.II. représente 2 diagrammes obtenus avec du nitrate de cobalt hexahydraté : (a) le nitrate seul, b) le même échantillon + une feuille d'aluminium de 0,01 mm d'épaisseur. Les 2 raies supplémentaires observées en (b) sont celles correspondant aux angles de $22^{\circ}33'$ et de $26^{\circ}17'$ de l'aluminium.

La correspondance angles-positions, obtenue de cette façon, a permis de comparer, avec une précision satisfaisante, les résultats de la méthode Seemann-Bohlin et ceux donnés par le diffractomètre, en particulier pour l'identification des différentes variétés du nitrate de cobalt. (Cf ¶ 3.5. § I).

Il faut noter, cependant, qu'entre ces deux méthodes, si l'accord est bon en ce qui concerne la position des raies, il est parfois moins bon en ce qui concerne leurs intensités relatives, mais pour l'une comme pour l'autre méthode, les comparaisons d'intensités sont tout à fait qualitatives. Il semble cependant que la reproductibilité des intensités soit meilleure sur les films.

II 2.9. Caractéristiques des produits commerciaux utilisés.

§ I. Nitrate de cobalt.

Pour le nitrate de cobalt, les produits commerciaux que nous avons utilisés sont de trois origines différentes : Prolabo, Merck et Johnson.

I. Le produit Prolabo.

Il correspond à la dénomination "R P", pour analyses. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ PM = 291,05 Co % 19,8 - 20 exempt de nickel.

Les impuretés maximales % sont les suivantes :

insolubles	0,0050
métaux lourds	0,0020
précipitables par l'ammoniaque	0,0100
zinc	0,0100
nickel	0,0050
non électrolysables à l'état de sulfates ..	0,2500
NH_4	0,0020
Cl	0,0010
SO_4	0,0050

2. Le produit Merck.

Il correspond également à la qualité "pour analyses" et les impuretés maximales % sont :

Pb	0,001
Fe	0,001
Cu	0,001
Zn	0,005
Ni	0,001
Mn	0,005

alcalins et alcalino-terreux à l'état de sulfate	0,1
Cl	0,005
SO ₄	0,005

3. Le produit Johnson.

Il est "spectroscopiquement pur" et les impuretés maximales % sont :

Germanium	0,0005
Sodium	0,0003
Silicium	0,0002
Aluminium	0,0001
Magnésium	0,0001
Calcium, Cuivre, Argent	< 0,000 1

§ 2. Nitrate de nickel.

Le seul nitrate de nickel utilisé est le produit Probalo, qualité R P , pour analyses, Ni % = 19,5-20,5
exempt de cobalt, PM = 290,80.

Les impuretés maximales % sont :

insolubles	0,0025
métaux lourds	0,0020
zinc	essai négatif
Précipitables par l'ammoniaque.....	0,0100
Co	0,0050
non électrolysables à l'état de sulfates....	0,2000
NH ₄	0,0020
Cl	0,0010
SO ₄	0,0050

§3 . Nitrate de zinc.

Le nitrate de zinc utilisé est un produit Prolabo, "pur", pour lequel nous n'avons pas de précisions au sujet des impuretés.

C H A P I T R E I I I

Etude des sels hexahydratés.

Introduction.

¶ 3.1. Caractéristiques des cycles thermiques utilisés.

- § 1. Cycle à refroidissement normal (cycle normal)
- § 2. Cycle à refroidissement lent (cycle lent)
- § 3. Cycle à refroidissement rapide (cycle rapide)

Première partie : NITRATE DE COBALT.
 =====

¶ 3.2. Etude au cours d'un premier cycle thermique.

- § 1. Cycle normal
- § 2. Cycle lent
- § 3. Cycle rapide
- § 4. Cycle normal, mais limité à - 70°C
- § 5. Remarque
- § 6. Quantités de chaleur mises en jeu

¶ 3.3. Etude au cours de cycles thermiques successifs.

- § 1. Apparition de l'anomalie D au refroidissement
- § 2. Influence de la fréquence des cycles sur l'anomalie D

§ 3. Modifications des anomalies A et B

§ 4. Relations entre l'importance des anomalies A, B et D

§ 5. Modifications de l'anomalie C

§ 6. Cas particulier

Π 3.4. Interprétation des résultats obtenus par analyse thermique différentielle et dilatométrie.

§ I. Existence de trois formes distinctes

I. Forme α

2. Existence d'une forme β

3. Existence d'une forme γ

4. Remarques sur α, β, γ

5. Représentation schématique

§ 2. Cas des cycles successifs

Π 3.5. Diagrammes de diffraction des rayons X.

§ I. Diagrammes obtenus

§ 2. Forme α

§ 3. Forme β

§ 4. Diagramme obtenu par la méthode de Seemann-Bohlin, au cours d'un cycle lent.

§ 5. Diagramme δ

§ 6. Structures des formes α et β

Π 3.6. Conclusion de l'étude du nitrate de cobalt hexahydraté.

Deuxième partie : NITRATES de ZINC et de NICKEL.

Π 3.7. Nitrate de zinc.

§ I. Premier cycle thermique.

I. Cycle normal

2. Cycle rapide

§ 2. Cycles successifs

§ 3. Représentation schématique

§ 4. Diagrammes de rayons X

Π 3.8. Nitrate de nickel.

Π 3.9. Résumé.

Etude des sels hexahydratés.

Introduction.

L'observation des anomalies thermiques, en fonction de la teneur en eau des sels (Cf chapitre V), complétant les dosages effectués à partir des paliers obtenus en cours de déshydratation (Cf ¶ 2.6. § 4) a permis de définir les anomalies propres aux sels hexahydratés que nous étudions dans ce chapitre.

Il faut souligner que la composition des produits commerciaux est souvent différente de celle de l'hexahydrate (Cf pièce annexe N°1). De même, les sels obtenus par recristallisation ont toujours révélé une teneur en eau supérieure à celle de l'hexahydrate (Cf pièce annexe N°2).

¶ 3.1. Caractéristiques des cycles thermiques utilisés.

Nous distinguerons dans ce travail, trois types de cycles thermiques suivant les conditions de refroidissement, les conditions de réchauffement étant toujours les mêmes : elles sont décrites au ¶ 2.1. § 5.

§ 1. Cycle à refroidissement normal (cycle normal).

Il est décrit au ¶ 2.1. § 5. Rappelons que les variations de température sont de l'ordre de 1 à 2 degrés par minute suivant les intervalles de température, aussi bien au refroidissement qu'au réchauffement. C'est le cycle le plus souvent utilisé.

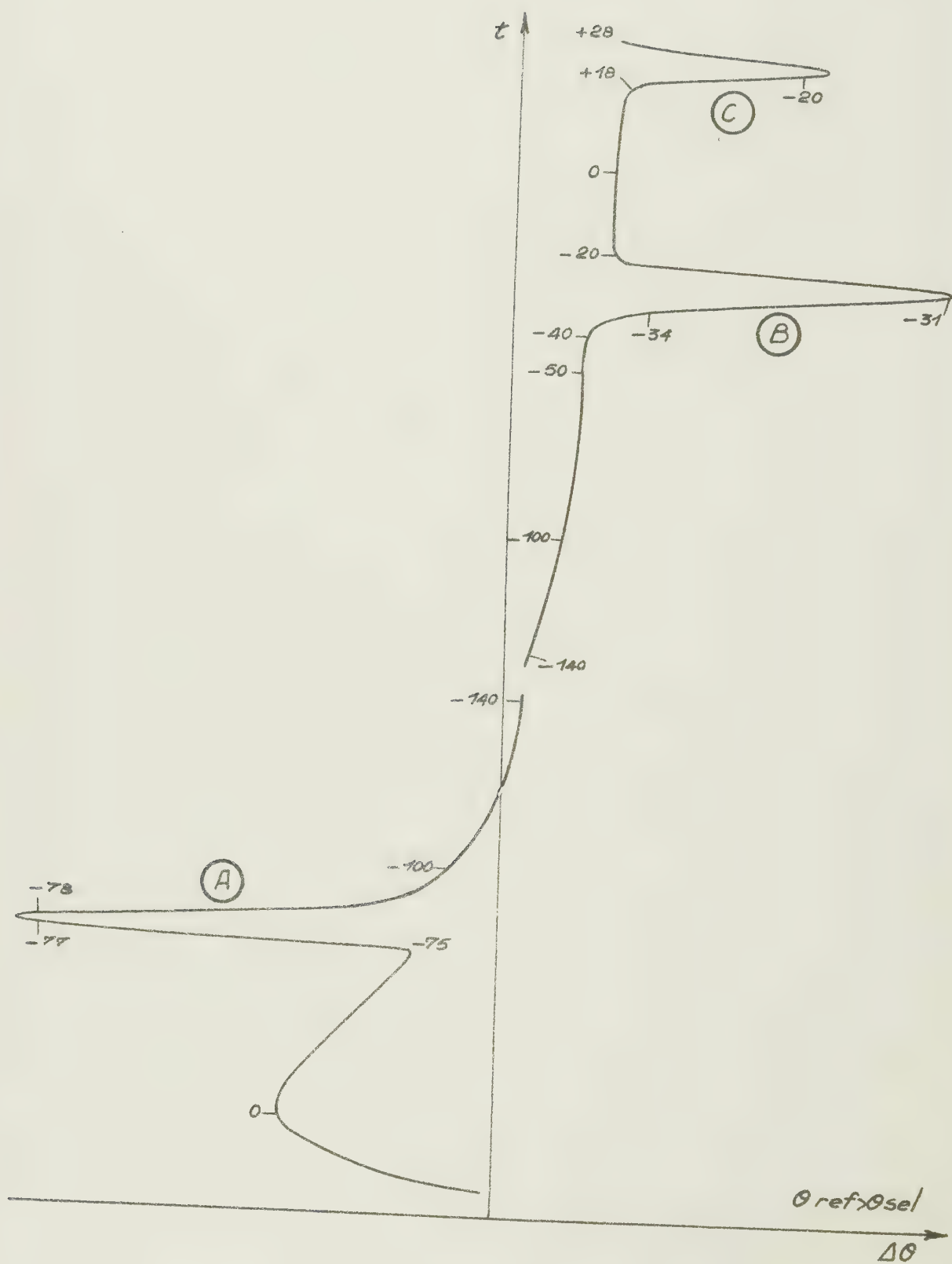


Fig. 3.1

§ 2. Cycle à refroidissement lent (cycle lent).

Si le refroidissement du sel, depuis la température ambiante jusqu'à -15°C environ, est étalé sur plusieurs heures (par exemple 3 ou 4 heures), on a constaté que les phénomènes observés étaient indépendants de la rapidité du refroidissement ultérieur.

Dans ce chapitre, le refroidissement est donc qualifié de lent lorsque l'échantillon est refroidi en plusieurs heures jusqu'à -15°C et ensuite suivant un mode de refroidissement normal.

§ 3. Cycle à refroidissement rapide (cycle rapide).

Le refroidissement est effectué jusqu'à -175°C en une dizaine de minutes. Il s'agit donc, en fait, d'une "trempe".

Première partie : NITRATE DE COBALT.

=====

III 3.2. Etude au cours d'un premier cycle thermique.

L'étude, au cours d'un premier cycle thermique a été effectuée par analyse thermique différentielle et par dilatométrie en milieu liquide. Celle-ci a montré que l'immersion du sel dans le toluène ou dans l'éther de pétrole donnait des résultats semblables entre eux et comparables à ceux obtenus par analyse thermique différentielle. Par contre, l'immersion dans l'éther sulfurique a donné des résultats notablement différents qui font l'objet de la pièce annexe N° 3. (5I). Les courbes de dilatométrie du présent chapitre ont toutes été obtenues par immersion dans le toluène ou l'éther de pétrole.

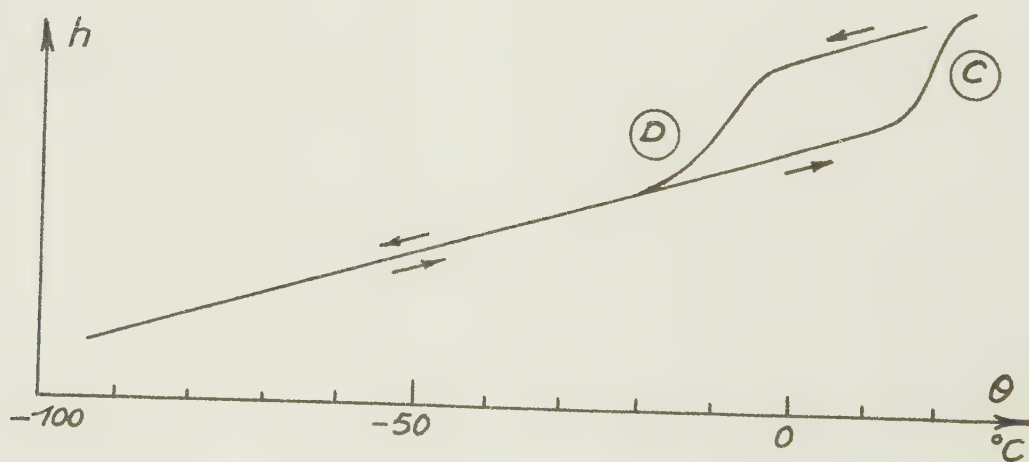
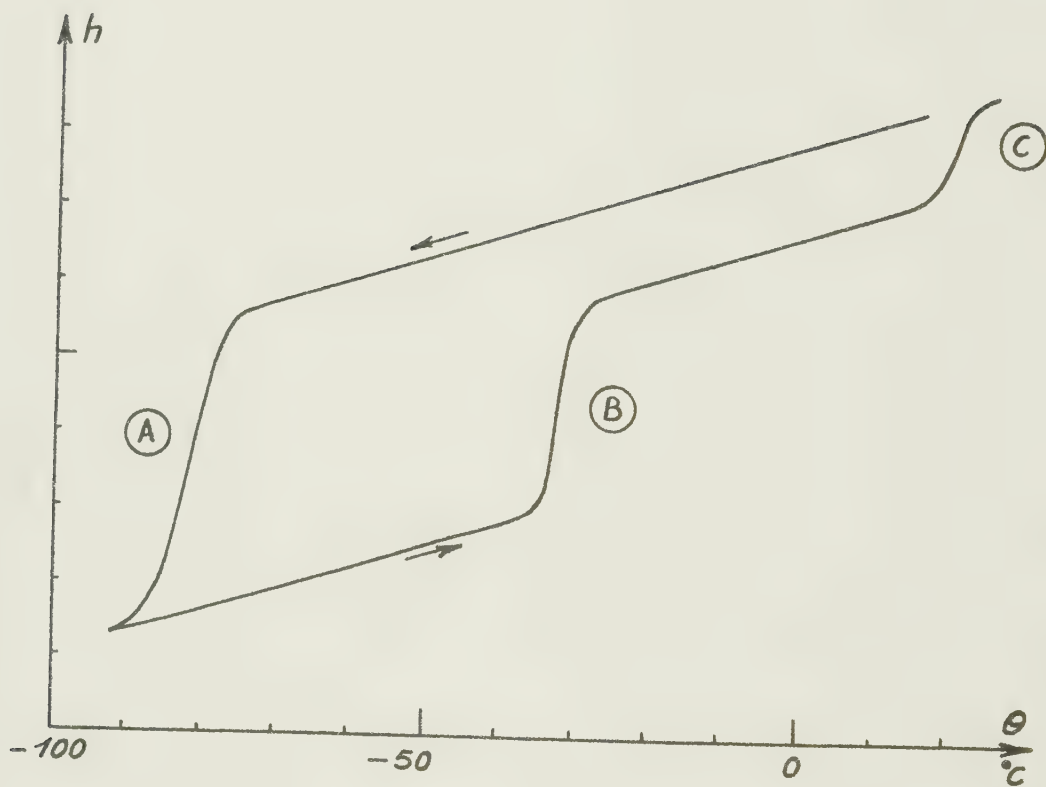


Fig. 3.2

§ 1. Cycle normal.

La courbe d'analyse thermique différentielle, $\Delta\theta = f(t)$ est représentée figure 3.1. Elle montre l'existence de trois anomalies thermiques : au refroidissement, le dégagement de chaleur A qui commence à -75°C et au réchauffement deux absorptions de chaleur, B de -34 à -31°C et C de $+18$ à $+20^{\circ}\text{C}$.

La dilatométrie confirme l'existence de trois anomalies : A s'accompagne d'une contraction dont la valeur maximale peut atteindre 7 % du volume initial, tandis que B et C se traduisent par deux dilatations pouvant atteindre 5,3 % du volume initial pour B et égale à environ 1,7 % pour C. Ces variations de volume sont représentées, en fonction de la température figure 3.2, courbe I.

§ 2. Cycle lent.

Au cours d'un refroidissement lent on observe, entre 0 et -15°C , une contraction progressive dont la valeur maximale atteint à peu près 1,7 % du volume initial; elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

Aucune autre anomalie n'est visible au refroidissement et au réchauffement on observe, de $+18$ à $+20^{\circ}\text{C}$, l'absorption de chaleur et la dilatation déjà notée C (52). En particulier, les anomalies A et B n'existent plus pour les cristaux refroidis dans ces conditions. La contraction qui se produit à partir de 0°C a été notée D. Les variations de volume sont représentées figure 3.2 courbe II.

§ 3. Cycle rapide.

Au cours d'un refroidissement rapide, on observe le dégagement de chaleur A vers -75°C , certain malgré le



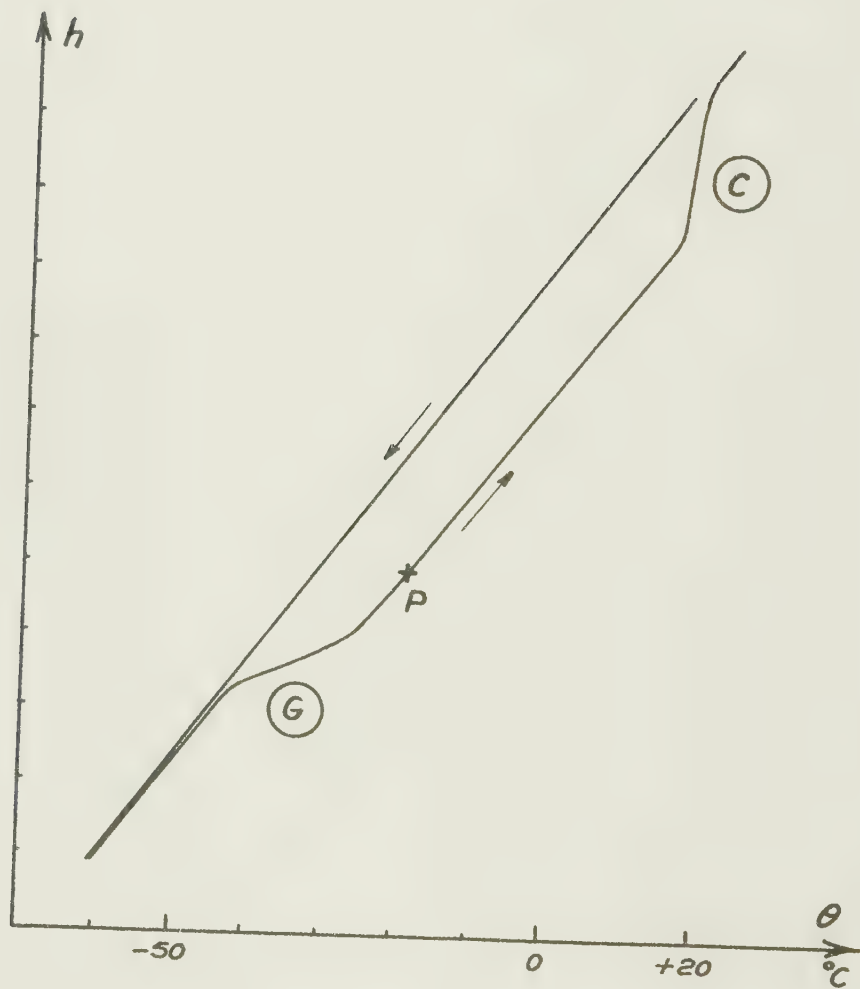


Fig. 3.3

manque de précision de l'analyse thermique différentielle effectuée dans ces conditions. Au réchauffement, ce sont les anomalies B et C qui sont observées, comme pour un cycle normal.

§ 4. Cycle normal, mais limité à -70°C .

Si un échantillon est refroidi à vitesse normale, mais seulement jusqu'à -70°C (avant que la contraction A ait eu lieu) on ne constate aucune anomalie thermique au refroidissement. Au réchauffement, on observe alors, à partir de -48°C environ, une contraction du sel accompagnée d'un dégagement de chaleur qui se prolonge souvent pendant une dizaine de degrés. On doit noter que toutes les anomalies thermiques précédemment rencontrées au réchauffement étaient des absorptions de chaleur. On observe ensuite, vers $+20^{\circ}\text{C}$, la dilatation habituelle C. La figure 3.3. représente les variations de volume pour ce cycle partiel. La contraction de -48°C a été notée G.

§ 5. Remarque.

L'anomalie A, lorsqu'elle se produit, s'accompagne toujours d'un brusque changement de l'aspect du sel : décoloration et effritement des cristaux. Tous les cristaux, quel que soit le volume initial des grains, sont réduits en poudre très fine. Si des barreaux ou des pastilles formés de cristaux agglomérés par compression sont soumis à ce type de cycle, ils sont détruits au refroidissement, à -75°C , au moment de cette contraction.

§ 6. Quantités de chaleur mises en jeu.

Les résultats obtenus par analyse thermique différentielle étant bien reproductibles, nous avons essayé

d'estimer l'ordre de grandeur des quantités de chaleur mises en jeu, à partir d'un étalonnage du dispositif expérimental à l'aide de corps de référence dont les températures de fusion sont voisines des températures de transformation du nitrate de cobalt. Le choix de ces corps est donc limité et malheureusement les quantités de chaleur mises en jeu au moment de leur fusion sont notablement supérieures à celles que nous voulons déterminer. On ne se trouve donc pas dans des conditions semblables.

Les résultats obtenus dans ces conditions doivent être considérés avec prudence. L'absorption de chaleur B correspondrait à des valeurs comprises entre 8,5 et 10 calories par gramme et C serait de l'ordre de 2 calories par gramme.

Quelques essais ont pu être faits au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble avec le prototype d'un Analyseur Enthalpique. Bien que cet appareil, unique à l'heure présente soit, sous sa forme actuelle, mieux adapté à l'étude d'échantillons solides, les quelques mesures effectuées sur des échantillons de nitrate en poudre, pour un cycle à refroidissement rapide, ont d'abord confirmé l'existence des effets thermiques B et C au réchauffement et ont fourni respectivement pour ces deux absorptions de chaleur, les valeurs de 8,4 et 4 calories par gramme. Si l'accord entre ces derniers résultats et les nôtres peut être considéré comme satisfaisant pour B, compte tenu de l'imprécision de notre méthode d'estimation, il est beaucoup plus mauvais pour C. Seule une étude systématique avec cet Analyseur, à l'aide d'une cellule de mesure adaptée à notre problème, pourra nous donner la valeur exacte des quantités de chaleur mises en jeu. Nous tenons à présenter nos remerciements au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble qui a bien voulu autoriser ces premiers essais.

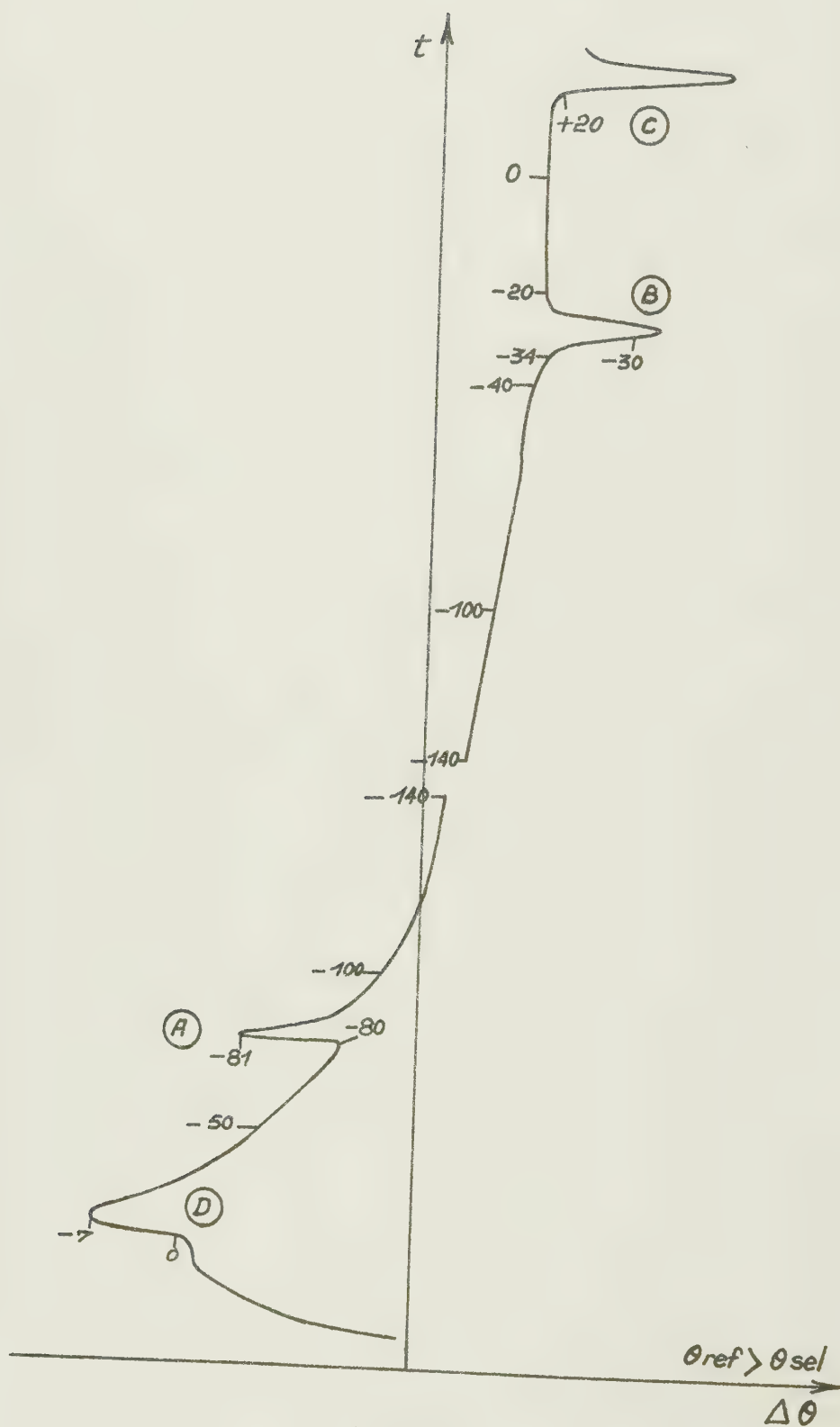


Fig. 3.4

¶ 3.3. Etude au cours de cycles thermiques successifs

Les anomalies thermiques observées au cours d'un premier cycle, pour un refroidissement normal subissent des modifications au cours de cycles thermiques du même type répétés sur un échantillon : modifications quant à leur importance et même apparition d'une anomalie nouvelle (53). Un exemple de courbe d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta=f(t)$ est donné figure 3.4. On voit la diminution des deux anomalies A et B si on les compare à celles représentées figure 3.1. Une anomalie nouvelle se produit ici entre 0 et -7°C .

§ I. Apparition de l'anomalie D au refroidissement.

A partir du deuxième cycle ou au plus tard, à partir du troisième, effectué sur un même échantillon, il apparaît au refroidissement, un dégagement de chaleur accompagné d'une contraction des cristaux qui existe alors pour tous les cycles ultérieurs. On doit cependant noter les points suivants :

- a) la température de l'effet thermique dépend de la " fréquence " des cycles.
- b) son existence s'accompagne d'une modification de l'amplitude des anomalies A et B.
- c) son importance est variable suivant les échantillons, mais la variation relative de volume est toujours inférieure à 1,7 %.

La température à laquelle il se produit, son importance et ses répercussions sur l'amplitude des anomalies A et B ont suggéré de rapprocher cet effet thermique de celui noté D, dans le cas d'un cycle lent (Cf ¶ 3.2. § 2) . Il apparaît en effet, comme une manifestation partielle de D

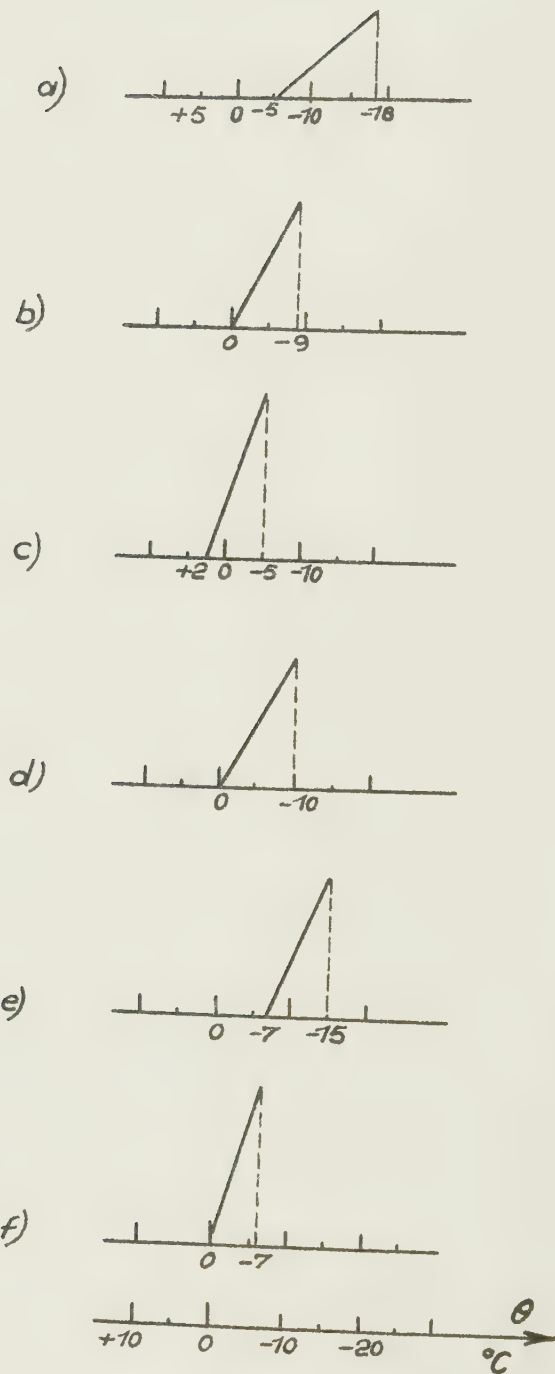


Fig. 3.5

ainsi que nous le verrons au § 3.4. C'est pourquoi nous avons utilisé la même notation pour le désigner.

§ 2. Influence de la fréquence des cycles sur l'anomalie D.

La température à laquelle commence cette anomalie D dépend de la "fréquence des cycles" : si le deuxième cycle a lieu 24 heures après le premier, cette anomalie est rarement observée avant -15 à -20°C , mais si le deuxième cycle a lieu immédiatement après le premier, on peut l'observer dès -10 et même -5°C .

La figure 3.5. donne un exemple de l'évolution de cette température pour un échantillon soumis à 7 cycles thermiques séparés par des intervalles de temps plus ou moins longs.

Le premier cycle n'y est pas représenté puisque, pour ce cycle, l'anomalie D n'existe pas. Le deuxième cycle (a) a eu lieu immédiatement après le premier et D commence à -5°C . Le troisième cycle (b) a été effectué 12 heures après le deuxième, D se produit dès 0°C . On l'observe encore plus rapidement, à partir de $+2^{\circ}\text{C}$, pour le quatrième cycle (c) qui suit immédiatement le troisième. Le cinquième cycle est représenté en (d); 12 heures environ séparent ce cycle du précédent; c'est le même intervalle de temps que celui qui séparait le deuxième cycle du troisième et, comme au troisième cycle, on retrouve le début de l'anomalie D à 0°C . Le sixième cycle (e) est effectué après un repos de l'échantillon de plus de 3 jours à la température ordinaire, on note alors un déplacement vers les températures plus basses du début de l'anomalie D puisque celle-ci n'apparaît pas avant -7°C pour ce cycle. Au septième cycle (f) effectué immédiatement après le sixième, D est observé de nouveau à partir

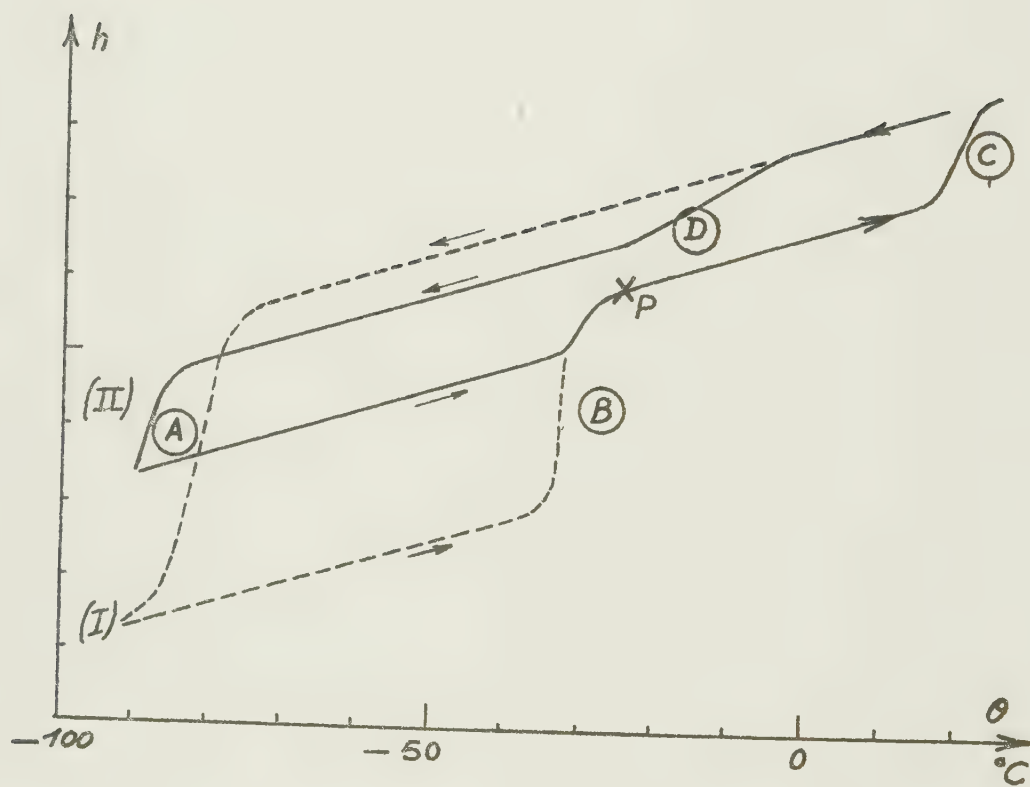


Fig. 3.6

de 0°C .

En général, le rapprochement des cycles thermiques sur un même échantillon favorise l'apparition plus rapide de cette anomalie, tandis qu'un repos de plusieurs jours à la température ordinaire la retarde de nouveau.

§ 3. Modifications des anomalie A et B.

Lorsque l'anomalie D existe au début du refroidissement :

a) La contraction A, observée à -75°C pour un premier cycle, diminue d'importance et se déplace vers les températures plus basses. Elle a lieu à une température d'autant plus basse qu'elle est moins importante. Cette température est de l'ordre de -100°C lorsque l'anomalie est réduite au point d'être tout juste discernable sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

b) La dilatation B diminue également (d'importance) mais se produit toujours entre -34 et -31°C .

Un exemple des variations de volume pour un tel cycle est donné figure 3.6. courbe II, tandis que la courbe I rappelle les résultats obtenus pour un premier cycle. On remarque en particulier, qu'au réchauffement, les deux courbes sont confondues à partir du point P. A -30°C , les cristaux reprennent toujours le même volume, quelles que soient les variations de volume qui se produisent en D, A, B et l'anomalie C reste la même dans tous les cas.

§ 4. Relations entre l'importance des anomalies A, B et D.

L'importance de la contraction D et celle du dégagement de chaleur correspondant sont très variables suivant les échantillons, ainsi que la répercussion de cet effet sur A et B.

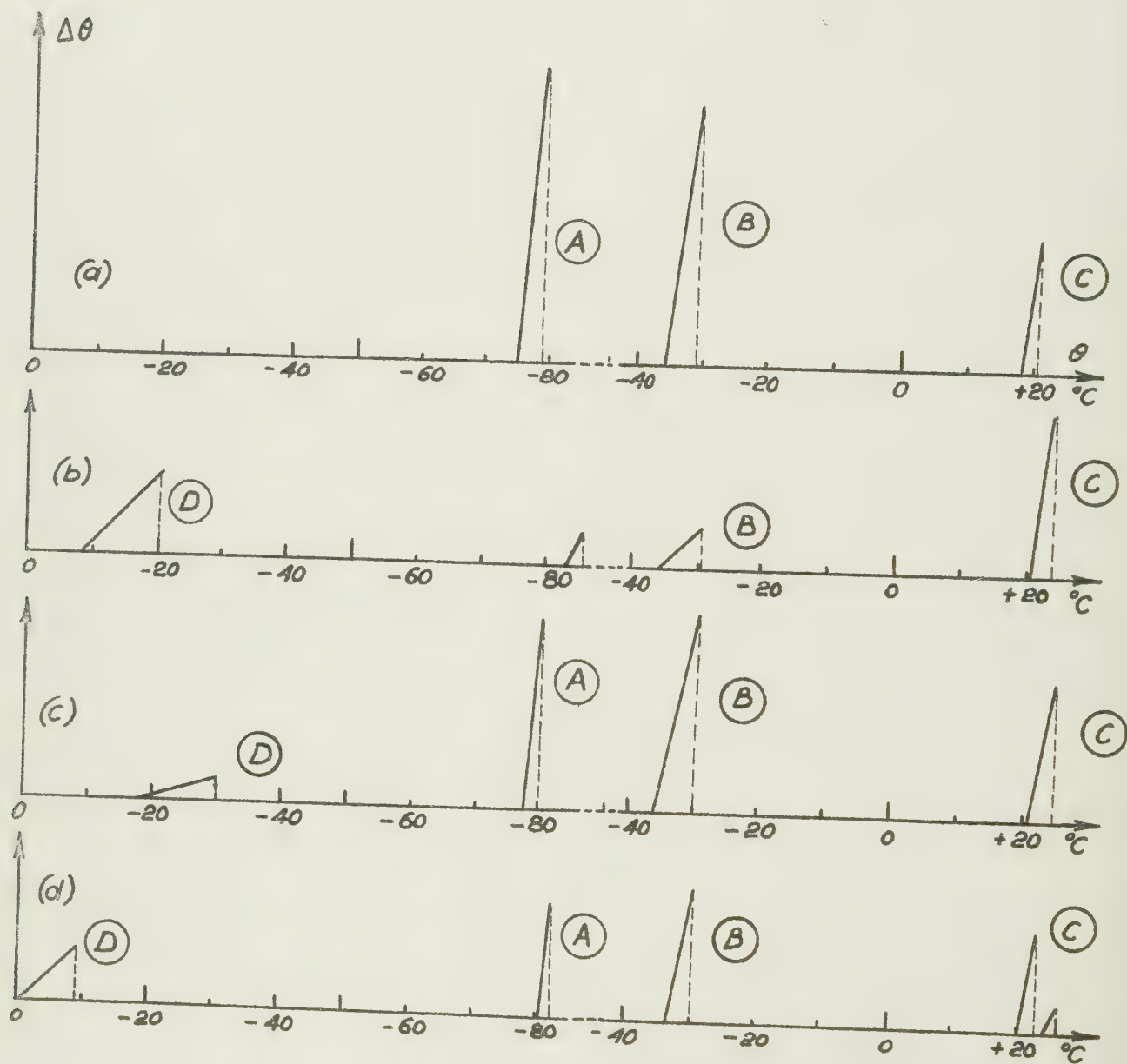


Fig. 3.7

Des exemples de résultats obtenus en analyse thermique différentielle, pour des échantillons différents, sont donnés figure 3.7. Les anomalies thermiques y sont représentées schématiquement par des triangles dont la base correspond à l'étalement en température et dont la hauteur est proportionnelle à l'importance des anomalies, mesurée sur les courbes $\Delta\theta = f(t)$. (a) représente les résultats obtenus au cours d'un premier cycle. (b) correspond à un deuxième cycle effectué immédiatement après le premier, tandis que (c) correspond à un deuxième cycle effectué 24 heures après le premier et (d) à un cinquième cycle pour lequel on a observé le dédoublement de la dernière anomalie C.

On peut remarquer, sur ces schémas, que l'importance de l'anomalie A et celle de l'anomalie B varient dans le même sens et sont liées à l'importance de D.

§ 5. Modifications de l'anomalie C .

La dilatation des cristaux, C , observée de + 18 à + 20°C, pour un premier cycle, reste du même ordre de grandeur au cours de cycles successifs quelle que soit, par ailleurs, l'importance de A, B et D.

Cependant, on a pu observer, par analyse thermique différentielle, mais sur un petit nombre d'échantillons seulement, un "dédoublement" de cette anomalie C à partir d'un troisième ou d'un quatrième cycle. Lorsque ce "dédoublement" apparaît à partir d'un certain cycle, il se conserve, parfois même en s'accroissant, pour tous les cycles ultérieurs sur le même échantillon.

La figure 3.8 représente l'aspect de cette anomalie, courbes $\Delta\theta = f(t)$, pour deux échantillons différents : (b) est

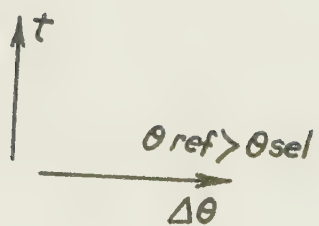
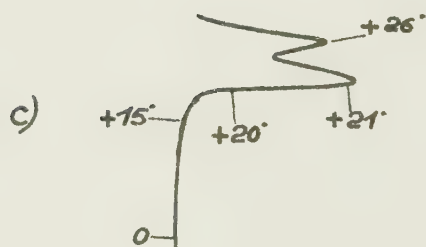
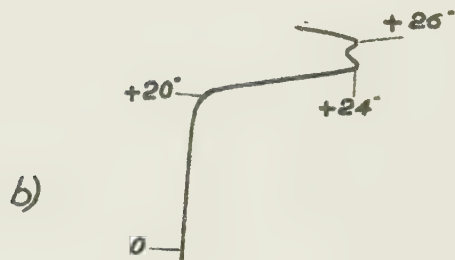
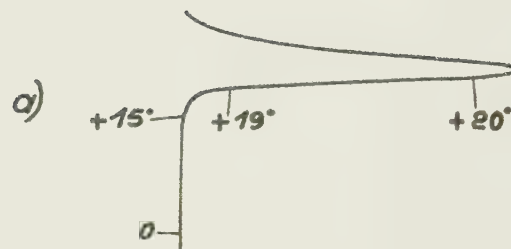


Fig. 3.8

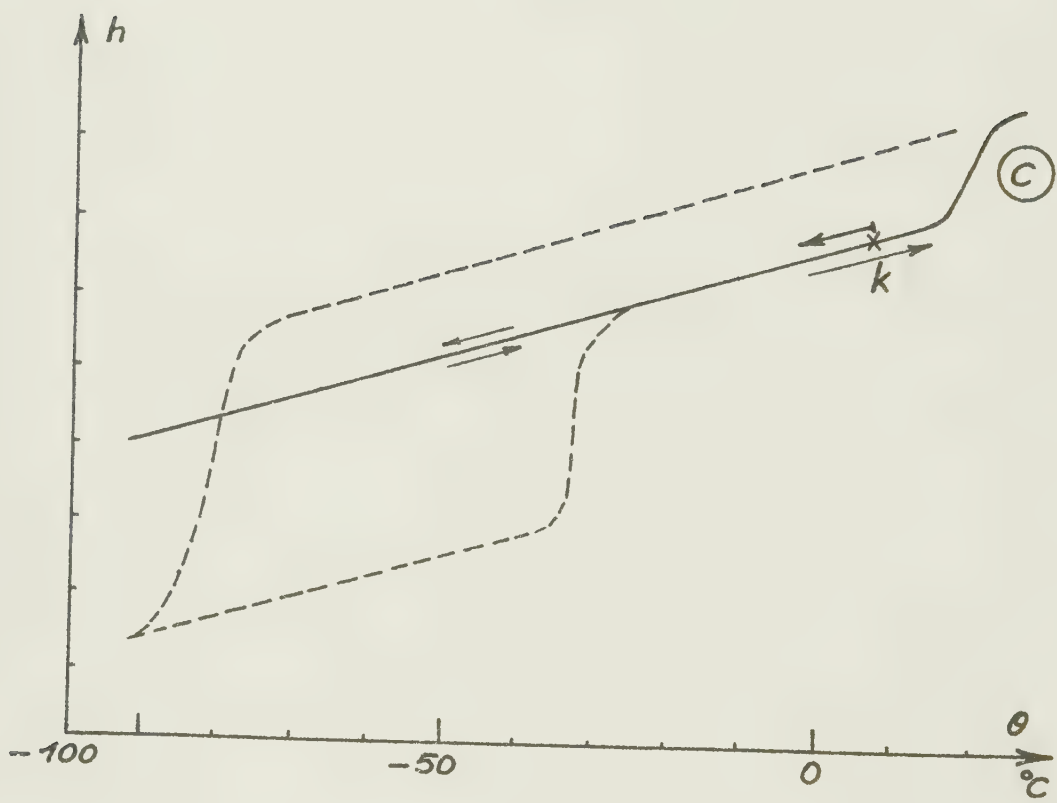


Fig. 3.9

un sixième cycle et (c) un quatrième; on peut les comparer à un premier (a).

§ 6. Cas particulier.

A la fin d'un premier cycle normal, si on arrête le réchauffement de l'échantillon avant la dilatation C, à $+ 10^{\circ}\text{C}$ par exemple, (point K de la figure 3.9.) et si on le soumet à un nouveau cycle thermique, aucune anomalie ne se produit au cours du refroidissement et seule, l'anomalie C est observée au réchauffement. La figure 3.8. représente les variations de volume pour ce cycle. Au réchauffement, la courbe est la même que celle obtenue pour un cycle lent (figure 3.2, II).

II 3.4. Interprétation des résultats obtenus par analyse thermique différentielle et dilatométrie.

Les observations effectuées par analyse thermique différentielle et par dilatométrie nous ont conduit à formuler l'hypothèse de changements de forme du nitrate de cobalt hexahydraté.

§ I. Existence de trois formes distinctes.

I. Forme α .

Nous désignerons par α la forme du nitrate de cobalt dans les conditions initiales de l'étude, c'est-à-dire à la température ambiante et avant d'avoir subi aucun cycle thermique.

2. Existence d'une forme β .

Au cours d'un refroidissement lent, depuis $+ 25$

jusqu'à -15°C étalé sur plusieurs heures, on constate, rap-
pelons-le, vers 0°C , un dégagement de chaleur accompagné d'une
contraction de l'ordre de 1,7 % du volume initial et au ré-
chauffement, à $+20^{\circ}\text{C}$, une absorption de chaleur accompagnée
d'une dilatation de 1,7 % également.

Ces résultats, parfaitement reproductibles, suggè-
rent l'existence, au-dessous de 0°C au refroidissement et jus-
qu'à $+20^{\circ}\text{C}$ au réchauffement, d'une nouvelle forme du nitrate
de cobalt que nous appellerons β , les deux effets précédents
correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au refroidissement
et $\beta \rightarrow \alpha$ au réchauffement.

3. Existence d'une forme γ .

Au cours d'un refroidissement normal ou d'un refroi-
dissement rapide, la forme α subsiste jusqu'à -75°C où l'on
enregistre une importante contraction, de l'ordre de 7 %, ac-
compagnée d'un dégagement de chaleur. Au réchauffement, on
enregistre deux effets nettement distincts :

- a) A partir de -34°C , une dilatation de l'ordre de 5,3 %, accompagnée d'une absorption de chaleur.
- b) A $+20^{\circ}\text{C}$, une dilatation de l'ordre de 1,7 %, accompagnée également d'une absorption de chaleur.

Cette dernière dilatation, en tous points compara-
ble à celle déjà observée pour le passage $\beta \rightarrow \alpha$ suggère évidem-
ment que le produit prend alors, à partir de -34°C et
jusqu'à $+20^{\circ}\text{C}$ la même forme β que celle mise en évidence au
cours du cycle lent. Nous appellerons γ la forme intermé-
diaire obtenue au refroidissement au-dessous de -75°C et au
réchauffement jusqu'à -34°C .

4. Remarques sur α , β , γ .

Ces résultats montrent qu'une fois refroidi suffi-

samment, quelles que soient les conditions de refroidissement, le nitrate de cobalt prend toujours la forme β avant de revenir à l'état initial. Ceci est encore vrai si on opère sur des cycles partiels. Ainsi, si le refroidissement du sel α est arrêté avant -75°C , on observe au réchauffement, une contraction de 1,7 % qui est celle qui correspond au passage $\alpha \rightarrow \beta$. De même, à la fin d'un cycle, si on arrête le réchauffement du sel β avant la dilatation de $+20^{\circ}\text{C}$, qui est le passage $\beta \rightarrow \alpha$, on peut le refroidir de nouveau jusqu'à -175°C sans constater aucune anomalie. Au réchauffement, on observe seulement, à $+20^{\circ}\text{C}$, la passage $\beta \rightarrow \alpha$.

Ainsi, la forme β toujours obtenue au cours d'un refroidissement du produit α est certainement stable au-dessous de 0°C et, tout au moins dans les conditions décrites jusqu'ici, reste stable, au réchauffement, jusqu'à environ 20°C .

La forme γ n'est observée que si la forme α existe encore à -75°C ; en effet, lorsque le sel se trouve déjà sous forme β à cette température, la forme γ n'apparaît pas. On n'a encore jamais observé la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Une fois obtenue à -75°C , la forme γ peut être refroidie jusqu'à -175°C et ensuite réchauffée jusqu'à -34°C , température à laquelle elle se transforme en forme β . Cette transformation $\gamma \rightarrow \beta$ se traduit par une dilatation de 5,3 % et par une absorption de chaleur.

La forme α qui peut exister jusqu'à -75°C apparaît comme peu stable entre 0 et -75°C , puisqu'entre ces deux températures, elle se transforme toujours plus ou moins lentement en forme β , soit au refroidissement, soit au réchauffement. Dès que la température s'abaisse, au cours d'un premier cycle, au-dessous de -75°C , la forme α se

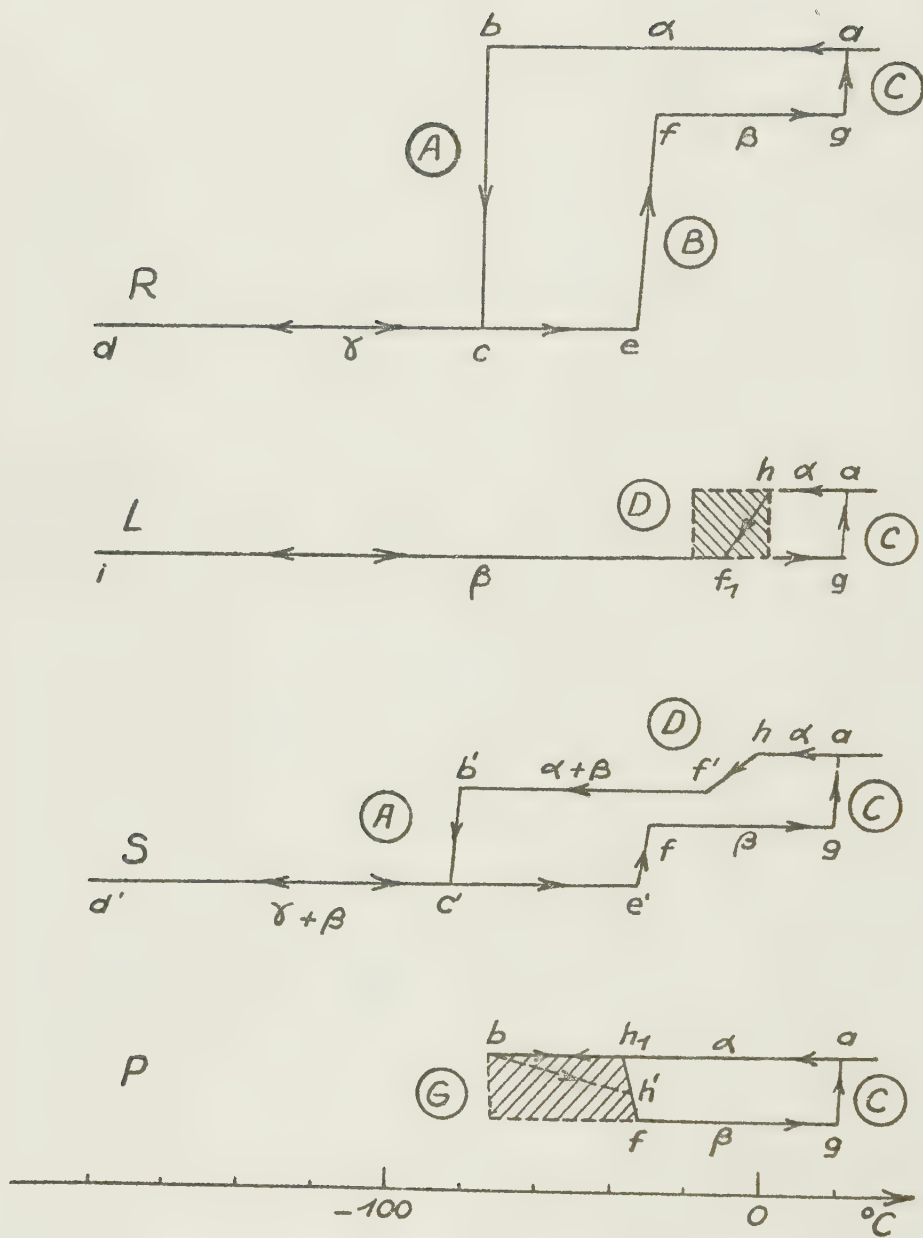


Fig. 3.10

transforme brusquement en forme γ .

5. Représentation schématique.

La figure 3.10 est une représentation schématique des différents types de cycles : rapide ou normal (R), lent (L) et partiel (P), faisant apparaître les diverses formes que nous venons de définir. La hauteur des cycles est proportionnelle aux variations de volume observées au cours des transformations notées A,B,C.... qui correspondent au passage d'une forme à l'autre.

§ 2. Cas des cycles successifs.

Les résultats obtenus au cours de cycles successifs à vitesse normale sont d'apparence complexe. Ils peuvent cependant être représentés schématiquement par le cycle (S) de la figure 3.10. L'allure de ce cycle s'explique, en fait, très simplement si l'on admet que :

- a) au refroidissement, une partie du sel α se transforme à partir de 0°C en sel β , tandis que l'autre partie du sel α se transforme au-delà de -75°C en sel γ .
- b) au réchauffement, la fraction sous forme γ se transforme en forme β de -34 à -31°C , alors que la fraction déjà sous forme β ne subit aucune modification avant $+20^{\circ}\text{C}$.
- c) la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se fait ensuite normalement à $+20^{\circ}\text{C}$ pour la totalité de l'échantillon. On a, en effet, observé que dans le cas de cycles successifs, la transformation de 20°C est, en règle générale, identique à celle qui se produit pour un premier cycle.

Cette interprétation peut se justifier en admettant qu'à l'issue d'un premier cycle, il subsiste dans l'échantillon revenu à la forme α , quelques "germes" de la forme β . Au début du refroidissement suivant, certains cristaux se



transformeront plus facilement en forme β et une partie seulement de l'échantillon restera sous forme α et subira ensuite la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$.

Parallèlement, l'existence de cristaux β au sein de la masse du sel qui subit la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ peut freiner cette transformation, ce qui expliquerait que le retard constaté pour cette transformation, dans le cas de cycles successifs sur l'hexahydrate, augmente lorsque l'importance de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ (anomalie A) diminue, c'est-à-dire, avec les hypothèses faites ici, lorsque la proportion de produit β augmente dans le sel.

L'hypothèse de la présence de "germes" de la forme β subsistant dans un échantillon revenu à la forme α est également en accord avec l'apparition plus rapide de D ($\alpha \rightarrow \beta$) au refroidissement lorsque les cycles sont séparés par des intervalles de temps plus courts.

III 3.5. Diagrammes de diffraction des rayons X.

L'étude du nitrate de cobalt hexahydraté, par analyse thermique différentielle et par dilatométrie, nous a conduit à admettre l'existence de 3 formes α , β , γ , pour ce sel. Il importait alors de déterminer si les structures de ces formes sont effectivement différentes, c'est-à-dire si, aux 3 formes α , β , γ , il correspond bien des diagrammes de diffraction des rayons X, α , β , γ , distincts.

§ I. Diagrammes obtenus.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été

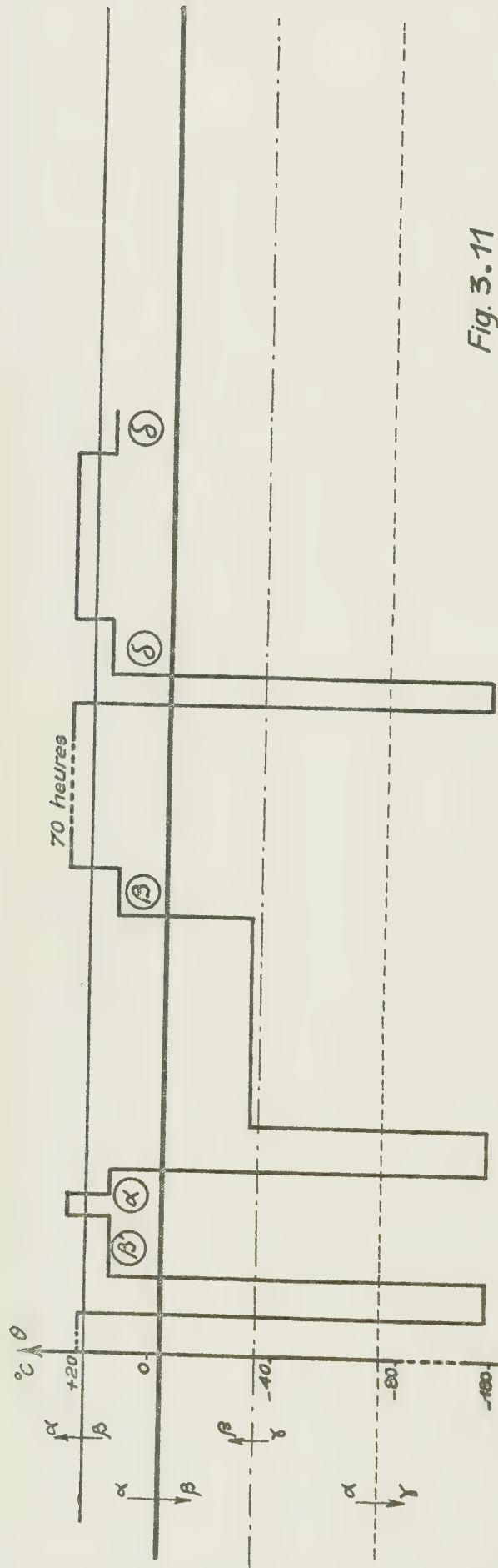


Fig. 3.11

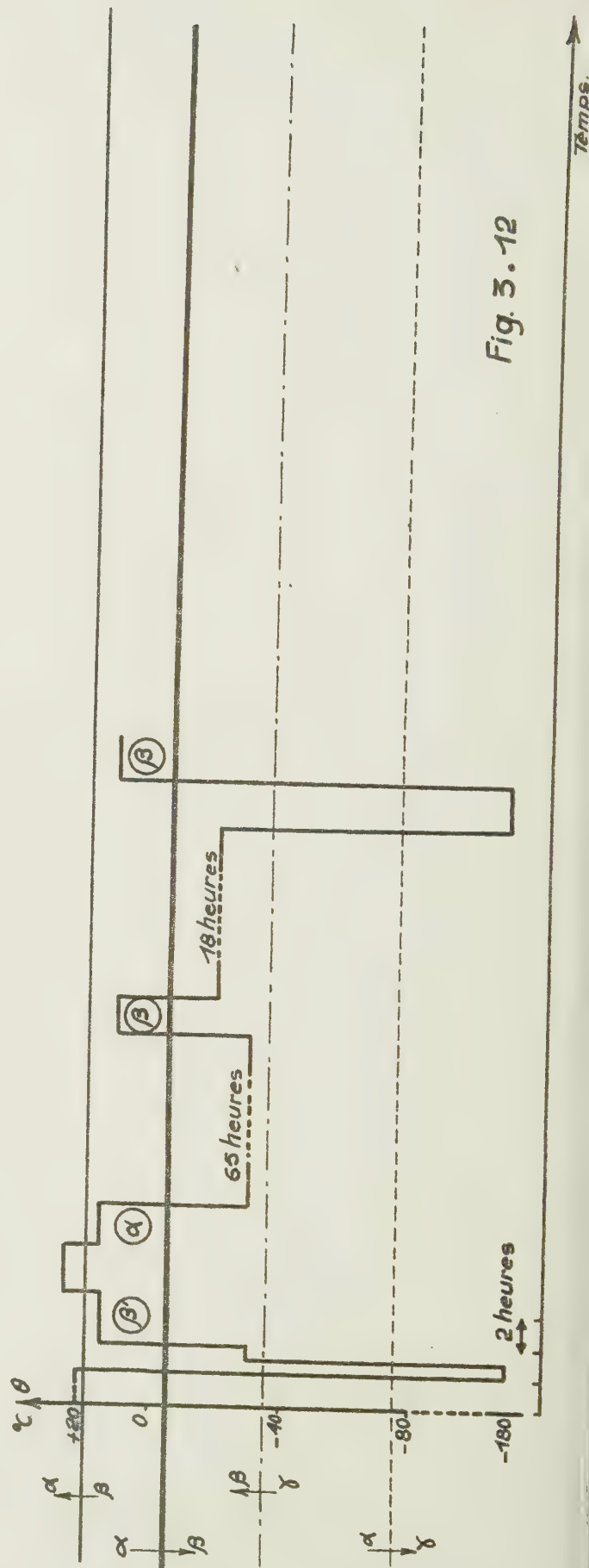


Fig. 3.12

obtenus :

- a) par réflexion sur un échantillon de poudre agglomérée par compression ou à l'aide de collodion (Cf ¶ 2.7. § 3)
- b) par transmission, en utilisant une chambre de Seemann-Bohlin (Cf ¶ 2.7. § 1).

Le pointage des raies de diffraction du nitrate par rapport aux raies de diffraction de l'aluminium, utilisées comme raies de référence, a toujours permis la comparaison des deux types de diagramme avec un accord très satisfaisant. Ceci nous autorise à désigner par la même lettre, les deux diagrammes correspondant à un même produit.

Dans les deux cas, l'étude n'a pu être faite que pour les formes α et β , nos appareils n'étant pas équipés de chambre à basse température et la durée des poses, qui atteignent 8 heures avec le diffractomètre, ne permettant pas l'emploi de procédés de réfrigération peu élaborés. Les diagrammes de la forme β ont toujours été enregistrés à des températures comprises entre + 10 et + 16°C.

Seul, le refroidissement lent a pu être étudié au diffractomètre, qui a donné, dans ce cas, des résultats reproductibles. Ainsi que nous l'avons déjà signalé pour le cycle normal ou rapide, (Cf ¶ 3.2. § 5) la brusque contraction de -75°C entraîne la destruction de l'échantillon.

L'étude, par la méthode Seemann-Bohlin, effectuée tant pour le cycle lent que pour le cycle rapide ou normal, ou pour des cycles successifs, a donné des résultats apparemment plus compliqués. Les figures 3.II à 3.I4 sont des exemples des variations de température auxquelles les échantillons ont été soumis pour cette étude.

§ 2. Forme α .

Il lui correspond toujours, par l'une ou l'autre

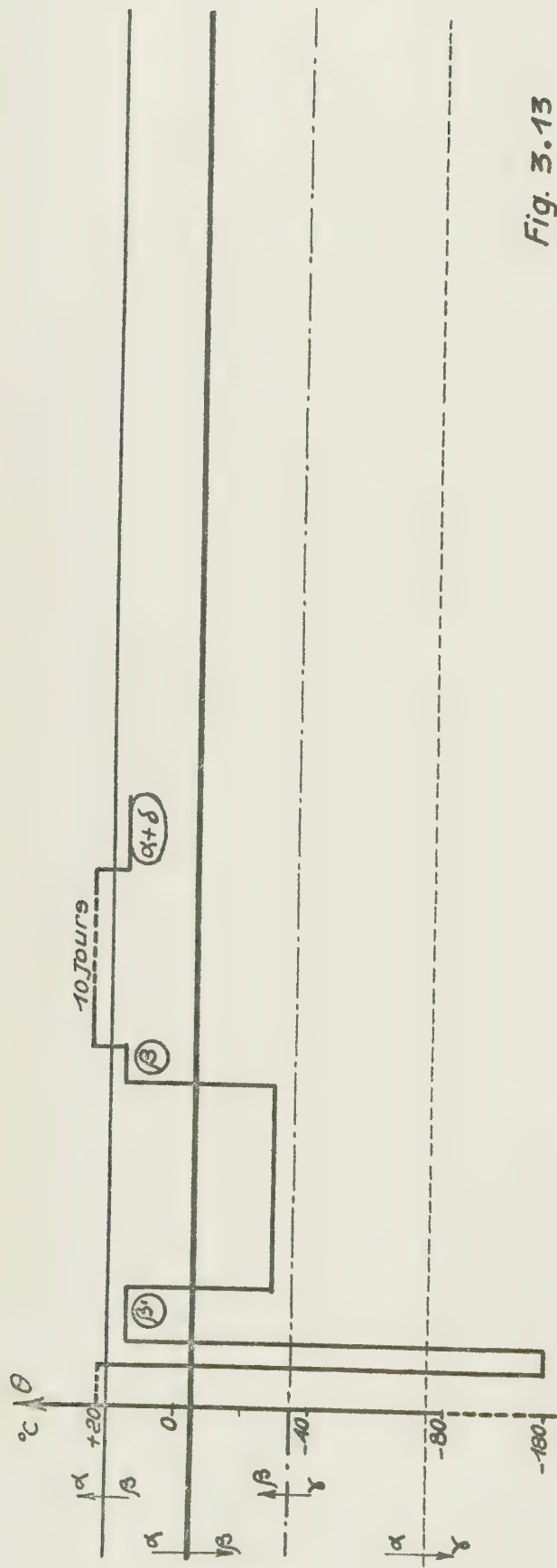


Fig. 3.13

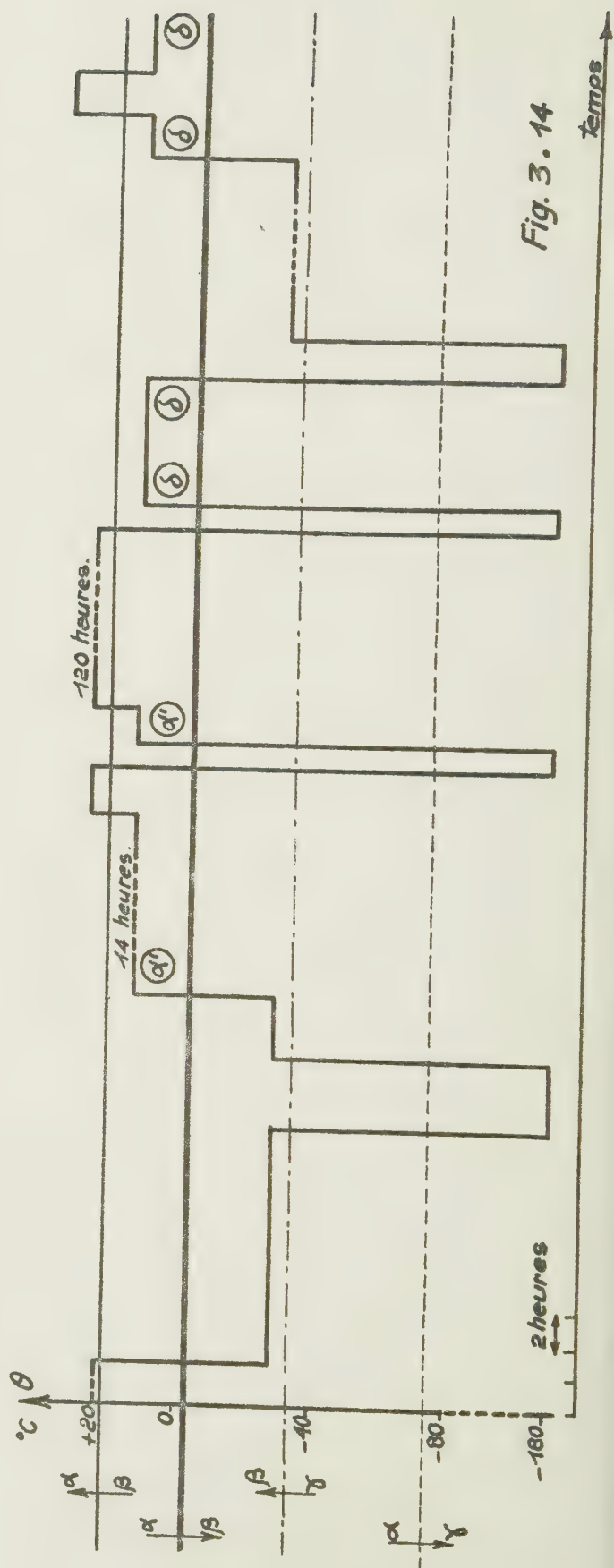


Fig. 3.14

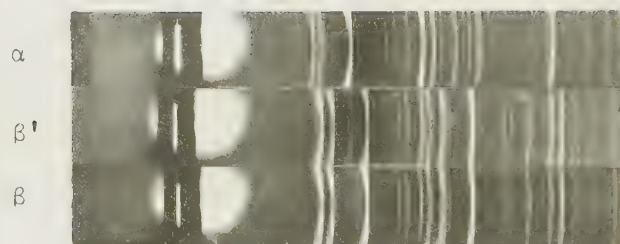


Fig. 3.15

méthode d'enregistrement, un diagramme bien défini, que nous désignerons par la lettre α .

§ 3. Forme β .

A cette forme il correspond, par réflexion, pour un cycle lent, un diagramme β , nettement différent du diagramme α , (figures 3.I5 et 3.I6).

La méthode de Seemann-Bohlin donne, pour un échantillon devant se trouver sous forme β au cours d'un premier cycle normal ou rapide, un diagramme désigné par β' qui est, en fait, un diagramme β comprenant quelques raies supplémentaires, dont l'une est particulièrement visible et qui correspondent aux raies les plus intenses du diagramme α . (figures 3.II , 3.I2 , 3.I3 , et 3.I5).

Ces raies supplémentaires disparaissent si on laisse l'échantillon soumis pendant plusieurs heures à une température de l'ordre de -30°C (figure 3.I3). Elle disparaissent également, si après être repassé par la forme α (on retrouve bien alors le diagramme α : figures 3.II et 3.I2), on refroidit de nouveau l'échantillon à -175°C (figure 3.I3) ou si on le maintient simplement plusieurs heures à une température de -30°C (figure 3.I2).

La figure 3.I5 reproduit les diagrammes de Seemann Bohlin, des formes α et β , ainsi que celui désigné par β' , après un premier refroidissement. On peut penser que lorsqu'on obtient le diagramme β' , il subsiste encore ou il est déjà réapparu dans le produit sous forme β , quelques traces du produit sous forme α , traces disparaissant normalement au cours d'un séjour à une température inférieure à 0°C .

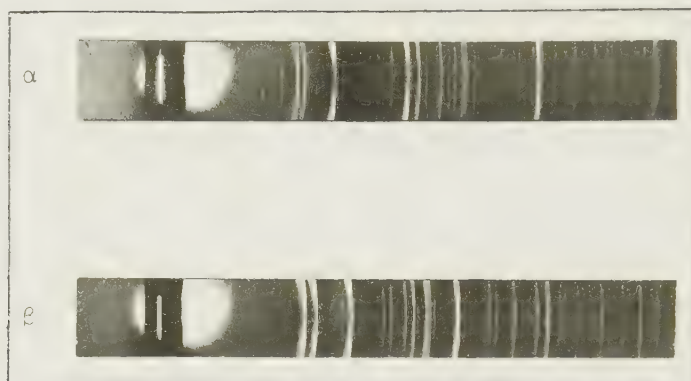


Fig. 3.16

§ 4. Diagramme obtenu par la méthode Seemann-Bohlin, au cours d'un cycle lent.

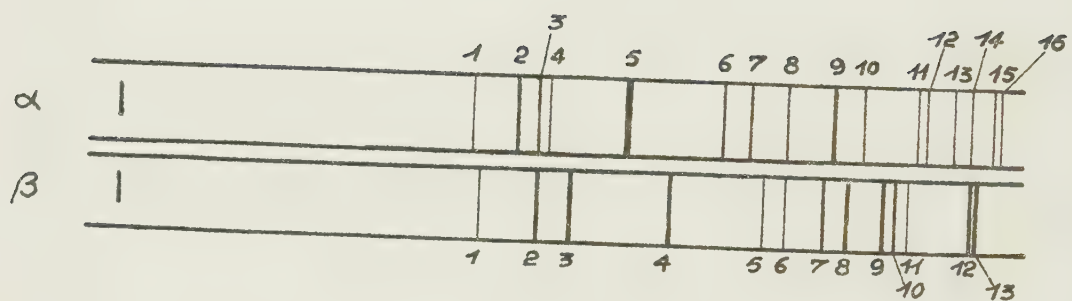
Nous n'avons jamais pu, dans nos conditions expérimentales, obtenir un diagramme β par la méthode Seemann-Bohlin, lorsque le premier refroidissement de l'échantillon est fait lentement. Le diagramme obtenu, noté α' , est un diagramme α comprenant de plus, les raies les plus intenses du diagramme β (figure 3.16)

Il est possible que, par suite de la très petite quantité de produit contenu dans la chambre Seemann-Bohlin, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ se produise au réchauffement, plus rapidement ou de manière plus diffuse que lorsqu'il y a un échantillon important, et se rapproche de la température à laquelle s'effectue la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au cours d'un cycle lent. Les diagrammes α' auraient alors été enregistrés au voisinage immédiat de la température de transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$.

Le fait que l'on ait pu obtenir le diagramme β , après un refroidissement rapide s'expliquerait par une modification plus marquée de la structure due au passage par la forme χ . Ceci retardant un peu la transformation $\beta \rightarrow \alpha$, rendrait la forme β accessible à l'expérience, bien que l'on observe, en fait, au premier cycle, la présence de traces de α (diagramme β'). Cette explication est très fragile et seules, des mesures à plus basse température peuvent permettre de la confirmer.

§ 5. Diagramme δ .

On a observé, au cours de plusieurs cycles sur un même échantillon, conservé dans le porte-échantillon, et après que le produit eut été maintenu à + 25°C pendant des



Echelle 3.

Fig. 3.17

périodes de longue durée (figures 3.10 , 3.12 et 3.13), l'apparition d'un type nouveau de diagramme que nous avons noté δ . Une fois ce diagramme obtenu, il subsiste, quels que soient les refroidissements et les réchauffements effectués sur le produit.

En réalité, nous avons constaté que ce diagramme δ est identique au diagramme du nitrate de cobalt tétrahydraté (figure 4.1). Il semble raisonnable d'admettre que l'absence d'étanchéité du porte-échantillon ait permis la déshydratation de la faible quantité de sel qu'il contenait. Dans ces conditions, ce diagramme δ serait étranger à l'hexahydrate.

La figure 3.16 reproduit ces différents diagrammes α , β , δ , α' .

§ 6. Structures des formes α et β .

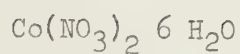
Une étude détaillée des structures des formes α et β est actuellement en cours au Laboratoire.

Les premières raies de diffraction des diagrammes de Seemann-Bohlin de ces deux formes, ont été reproduites Figure 3.17 (échelle 3). Les distances des plans réticulaires et les indices $h k l$ des plans réfléchissants auxquels elles correspondent sont donnés dans le tableau ci-après (54).

La forme α est monoclinique et la forme β orthorhombique.

¶ 3.6. Conclusion de l'étude du nitrate de cobalt hexahydraté.

L'existence des formes α et β suggérée par analyse thermique différentielle et dilatométrie a donc été confirmée par les diagrammes de diffraction des rayons X, aussi bien après un refroidissement lent qu'après un refroidissement

Forme α : monocliniqueForme β : orthorombique

raie N°	d (Å)	h k l
1	6,63	2 0 0
2	5,85	2 0 $\bar{2}$
3	5,57	1 1 0 0 0 2
4	5,44	$\bar{1}$ 1 1
5	4,61	1 1 1
6	3,86	$\bar{3}$ 1 1
7	3,71	4 0 $\bar{2}$ $\bar{3}$ 1 2
8	3,50	2 0 2
9	3,30	4 0 0
10	3,15	2 0 $\bar{4}$
11	3,065	0 2 0 3 1 1
12	2,988	0 2 1
13	2,909	4 0 $\bar{4}$
14	2,829	1 1 3
15	2,777	2 2 0 0 0 4
16	2,711	$\bar{2}$ 2 2 $\bar{1}$ 1 4

raie N°	d (Å)	h k l
1	6,46	2 0 0
2	5,79	1 0 2
3	5,14	1 1 1
4	4,22	2 1 1
5	3,625	2 1 2
6	3,50	3 0 2
7	3,31	1 1 3
8	3,20	4 0 0
9	3,06	3 1 2
10	3,02	0 0 4
11	2,979	1 2 1
12	2,762	4 1 1
13	2,745	2 0 4 1 2 2

rapide.

Ainsi, les transformations notées D et C correspondant aux passages $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ s'accompagnent d'un changement de structure. On peut admettre que les transformations A ($\alpha \rightarrow \gamma$) et B ($\gamma \rightarrow \beta$) doivent également s'accompagner de changements de structure, bien que nous n'ayons pas pu les mettre en évidence.

Deuxième partie : NITRATES DE ZINC et de NICKEL

3.7. Nitrate de zinc.

Les cristaux de nitrate de zinc ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales que ceux de nitrate de cobalt.

§ I. Premier cycle thermique.

I. Cycle normal

Au cours d'un cycle thermique normal, on observe :

- a) Au refroidissement, de -2 à -10°C environ, un dégagement de chaleur, noté D, accompagné d'une contraction des cristaux de l'ordre de 4 % du volume initial.
- b) Au réchauffement, de $+18$ à $+20^{\circ}\text{C}$, une absorption de chaleur, notée C, accompagnée d'une dilatation. Cette dilatation est également de l'ordre de 4 % du volume initial (55).

Ces variations de volume en fonction de la température sont représentées figure 3.18, courbe I.

Une anomalie thermique faible existe parfois à -13°C , sur les courbes d'analyse thermique différentielle (Cf figure 4.8), mais il est difficile de savoir si elle est

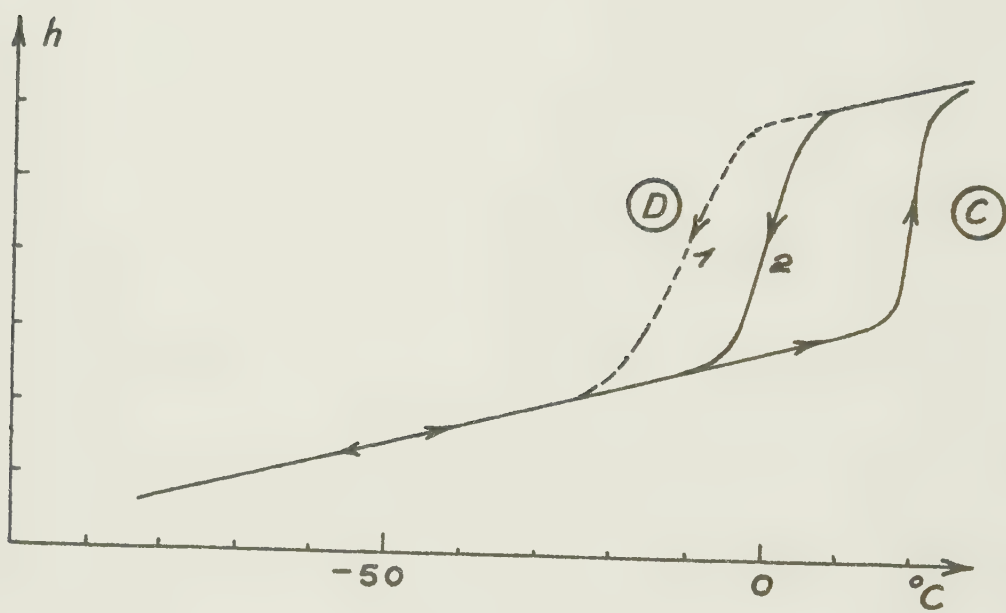


Fig. 3.18

réellement caractéristique de l'hexahydrate ou si elle doit être attribuée à un léger excès d'eau dans ce sel. Elle sera notée F au ¶ 4.6 § 2.

2. Cycle rapide.

Si les cristaux d'hexahydrate sont refroidis rapidement, il est fréquent qu'aucune anomalie thermique ne soit observée au refroidissement. On a alors, au cours du réchauffement également rapide, une réaction exothermique étalée sur une dizaine de degrés, dès que la température atteint -30 à -25°C . On obtient ensuite l'anomalie habituelle C à $+19^{\circ}\text{C}$, (dans ce cas, on l'observe en fait souvent, dès $+15^{\circ}\text{C}$).

§ 2. Cycles successifs.

La répétition des cycles thermiques sur un même échantillon (53) provoque, comme pour le nitrate de cobalt, l'apparition plus rapide de la contraction D. On peut alors l'observer dès $+10^{\circ}\text{C}$ pour un deuxième ou un troisième cycle. Les variations de volume au refroidissement sont représentées sur la figure 3.18 par la courbe 2. Au réchauffement, les courbes correspondant au premier cycle ou aux cycles ultérieurs sont confondues.

§ 3. Représentation schématique.

Si l'on reprend, pour le nitrate de zinc, la représentation schématique déjà utilisée pour le nitrate de cobalt (53), on peut encore interpréter la contraction observée au refroidissement comme le passage de la variété initiale α en une variété β . Au réchauffement, la transformation inverse $\beta \rightarrow \alpha$ a lieu à $+19^{\circ}\text{C}$. Ces résultats sont représentés sur la figure 3.19 par la courbe N.

Ce type de transformations peut être comparé à

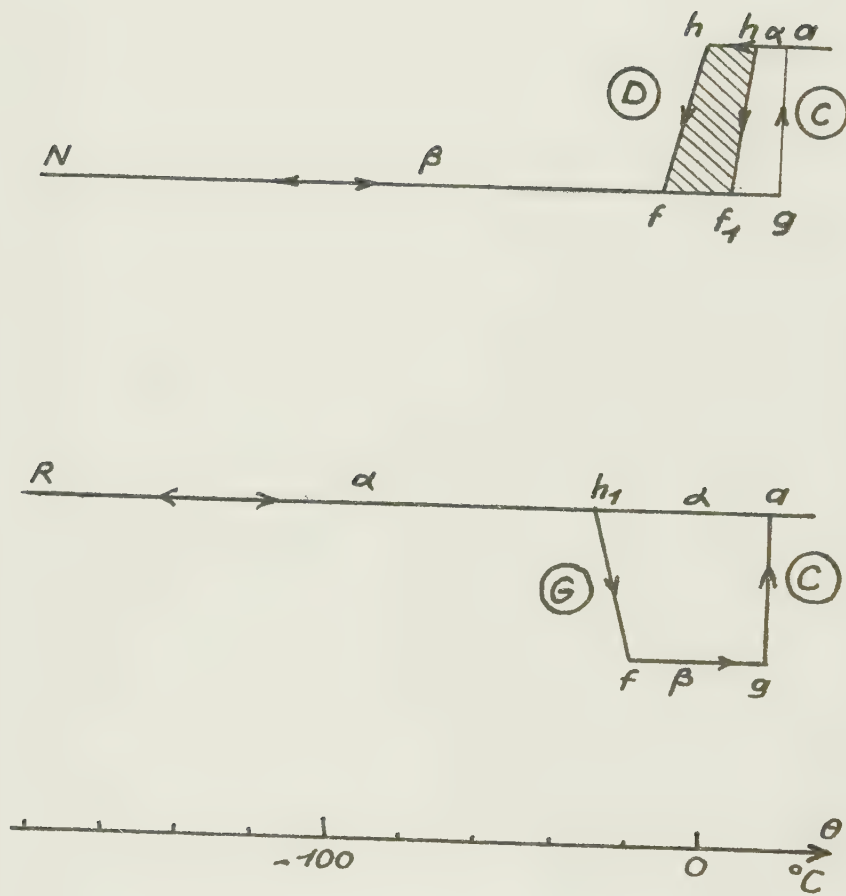


Fig. 3.19

celui obtenu pour le nitrate de cobalt au cours d'un cycle lent. Les anomalies thermiques et les variations de volume sont de même signe et se produisent à des températures à peu près du même ordre. Cependant, les variations relatives de volume sont de 4 % pour le sel de zinc et de 1,7 % seulement pour le sel de cobalt.

Les résultats obtenus pour un refroidissement rapide du nitrate de zinc, semblent indiquer que si les cristaux restent sous forme α à basse température, ils subissent, au cours du réchauffement, d'abord la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ exothermique et ensuite, normalement, la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ endothermique à + 19°C (figure 3.19 courbe R).

Il est encore possible de rapprocher ce résultat de ceux obtenus pour le nitrate de cobalt. Pour ce sel, en effet, on observe également la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à l'échauffement lorsqu'aucune des deux transformations $\alpha \rightarrow \gamma$ ou $\alpha \rightarrow \beta$ ne s'est produite au refroidissement (Cf ¶ 3.2 § 4).

Un résultat du même type est également obtenu pour les échantillons de nitrate de zinc légèrement déshydratés. Il sera décrit au chapitre suivant (Cf ¶ 4.5 § 2).

§ 4. Diagrammes de rayons X.

Les diagrammes de Seemann-Bohlin, enregistrés pour le nitrate de zinc dans les mêmes conditions que pour le nitrate de cobalt, (Cf ¶ 3.5 § 1) de part et d'autre de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ à + 19°C, par températures croissantes, ont montré que les 2 formes α et β ont également des structures différentes.

La figure 3.20 représente les 2 types de diagrammes ainsi obtenus. Cependant, il est probable que quelques raies intenses du diagramme de α soient encore visibles sur

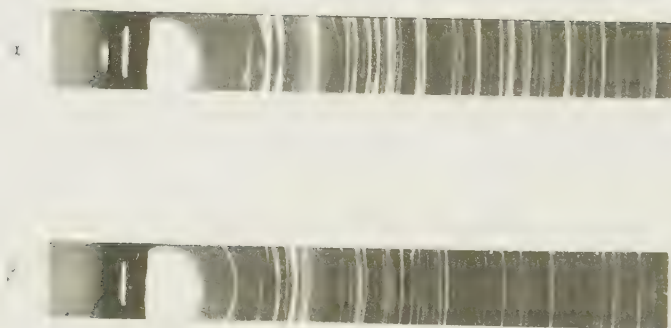


Fig. 3.20

sur celui de β .

Ce résultat a également été retrouvé récemment (56) par Weigel et ses collaborateurs qui ont obtenu, pour ce sel, des raies de diffraction X différentes, d'une part à + 25°C, d'autre part à 0°C.

Une étude plus détaillée de ces structures est actuellement en cours au Laboratoire (54).

II 3.8. Nitrate de nickel.

Pour les cristaux de nitrate de nickel hexahydratés, aucune anomalie n'a été observée, à basse température, avec les méthodes d'étude utilisées.

II 3.9. R é s u m é.

La représentation schématique des cycles, obtenue par l'emploi des méthodes classiques d'analyse thermique différentielle et de dilatométrie, se trouve confirmée par l'étude aux rayons X, en ce qui concerne le passage $\alpha \rightleftharpoons \beta$, aussi bien pour le nitrate de cobalt que pour le nitrate de zinc.

Les passages $\alpha \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ du nitrate de cobalt n'ont pu être étudiés aux rayons X, en l'absence de chambre à basse température adaptée aux appareils utilisés.

C H A P I T R E I V

Etude des sels déshydratés

Première partie : NITRATE DE COBALT

¶ 4.1. Observations de la déshydratation.

§ 1. Modifications de l'aspect des cristaux

§ 2. Diagrammes de diffraction des rayons X

¶ 4.2. Premier cycle thermique

§ 1. Refroidissement. Anomalie A

§ 2. Réchauffement

I. Anomalie B

2. Anomalie C

¶ 4.3. Cycles thermiques successifs

¶ 4.4. Examen des résultats obtenus

Deuxième partie : NITRATE DE ZINC

¶ 4.5. Remarques sur le sel initial

Π 4.6. Premier cycle thermique.

§ I. Refroidissement. Anomalie D

§ 2. Réchauffement

1. Apparition d'une anomalie nouvelle G
2. Anomalies F et F_I
3. Evolution des anomalies G et F_I
4. Evolution de l'anomalie C

Π 4.7. Cycles thermiques successifs

Π 4.8. Examen des résultats obtenus

Troisième partie.

=====

Π 4.9. Conclusion de l'étude des sels en cours de déshydratation

Etude des sels déshydratés

Première partie : NITRATE de COBALT

¶ 4.I. Observations de la déshydratation.

§ I. Modifications de l'aspect des cristaux.

La déshydratation du nitrate de cobalt hexahydraté à la température ordinaire, s'accompagne de modifications de l'aspect des cristaux, couleur et dimensions des grains, par exemple. On passe en effet, de l'hexahydrate rouge groseille au tétrahydrate rose clair. Quelles que soient les dimensions initiales des cristaux placés dans le dessiccateur, on obtient toujours le tétrahydrate (ainsi que le dihydrate) sous forme d'une poudre très fine.

L'aspect des cristaux varie peu au début de la déshydratation, ils semblent seulement plus secs, mais ensuite ces cristaux apparaissent parsemés de taches claires qui prennent de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la déshydratation progresse. On n'observe pas de teinte uniforme intermédiaire.

La couleur du dihydrate n'est pas assez différente de celle du tétrahydrate pour que l'on puisse en observer la variation, au cours de la déshydratation du tétrahydrate.

Des analyses thermiques différentielles sur des échantillons prélevés en cours de déshydratation ont montré qu'elle s'accompagnait de modifications des anomalies thermiques du sel (48).

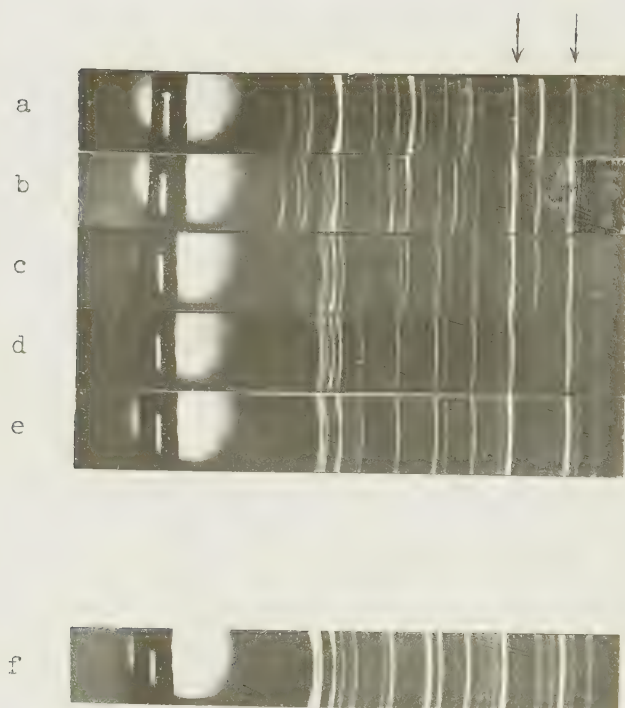


Fig. 4.1

§ 2. Diagrammes de diffraction des rayons X.

Nous avons enregistré, par la méthode de Seemann-Bohlin, plusieurs diagrammes correspondant à des fractions d'un même échantillon placé au dessiccateur, et prélevées à plusieurs stades de la déshydratation. Lorsque les cristaux sont placés entre deux feuilles d'aluminium mince, pour l'examen aux rayons X, les deux raies de diffraction de l'aluminium sont superposées à celles des échantillons. Ces deux raies sont marquées d'une flèche sur la figure 4.I.

On peut remarquer que l'intensité de ces raies varie d'un diagramme à l'autre, ce qui peut s'expliquer peut-être par de légères différences de temps de pose, mais plus sûrement par des différences d'épaisseur des échantillons, qui interviennent pour le montage par transmission.

La figure 4.I. représente les diagrammes obtenus successivement, dans ces conditions : pour l'hexahydrate (a) et pour les sels dont la teneur en eau est 6,0 - 0,3 (b) ; 6,0 - 0,7 (c) ; 6,0 - 1,1 (d) et 6,0 - 2,0 (tétrahydrate) (e). On peut voir l'affaiblissement des raies caractéristiques de l'hexahydrate progressivement remplacées par celles du tétrahydrate.

Le déplacement rapide de la température, de l'anomalie B, observé en analyse thermique différentielle qui sera décrit au $\cap$ 4.2 ; ne semble pas faire apparaître de différences brutales entre les diagrammes obtenus pour les échantillons qui ont perdu moins de 0,5 molécule d'eau par molécule de sel et pour ceux qui ont perdu une plus grande quantité d'eau.

Pour les échantillons dont la teneur en eau (relative à l'ensemble des cristaux) est comprise entre 6 et 4 molécules, la superposition des raies de l'hexahydrate et de

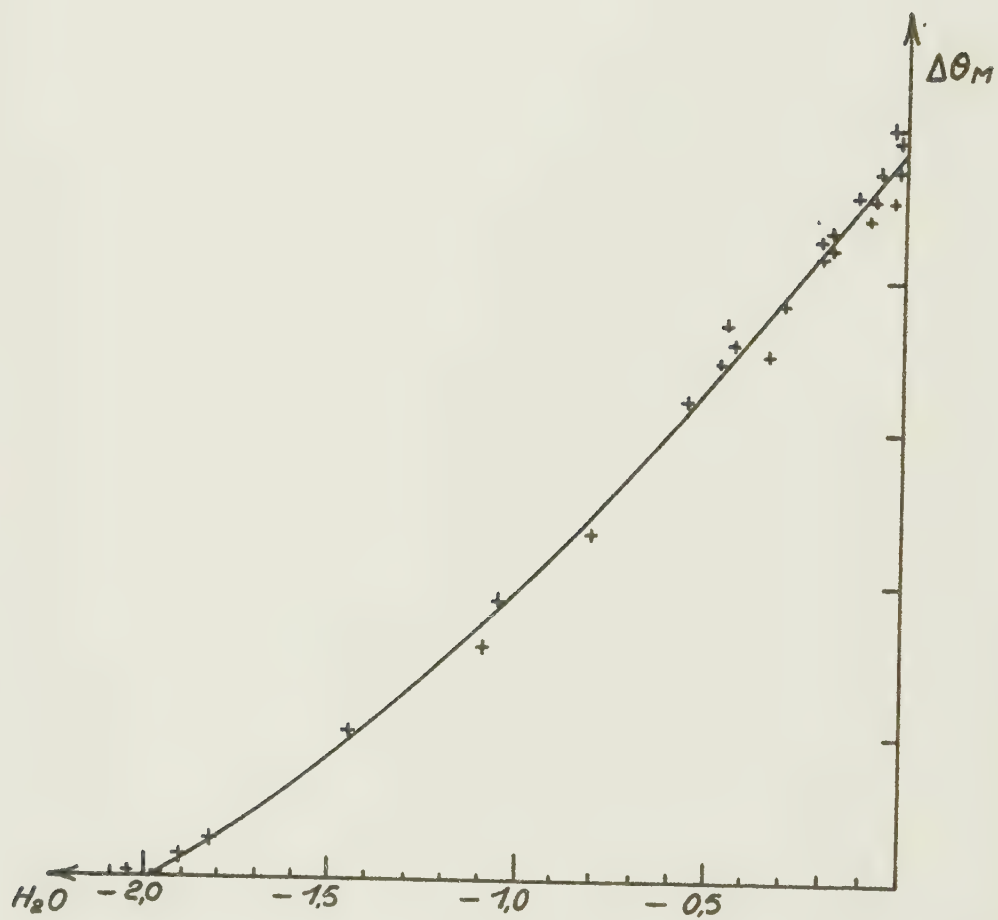


Fig. 4.2

celles du tétrahydrate, montre bien que la déshydratation s'effectue de manière discontinue sur une partie plus ou moins importante de l'échantillon, plutôt que d'une manière continue sur l'ensemble.

Le diagramme représenté en (f) figure 4.1 correspond à un échantillon dont la composition globale est comprise entre celle du tétrahydrate et celle du dihydrate. On y retrouve toutes les raies du tétrahydrate et quelques raies supplémentaires qui correspondent vraisemblablement aux raies les plus intenses du dihydrate.

Le diagramme du dihydrate n'a pu être obtenu, car ce sel est trop hygroscopique pour être manipulé à l'air; à la sortie du dessiccateur, il se réhydrate partiellement pendant sa mise en place dans le porte échantillon et pendant le temps d'exposition aux rayons X.

On peut remarquer, sur les diagrammes (b), (c), (d), (e), (f), un dédoublement des raies de l'aluminium. Celui-ci peut s'expliquer par la présence de deux feuilles, de part et d'autre de l'échantillon, donc à une distance qui a été suffisante pour que l'on puisse obtenir deux raies distinctes sur le film.

4.2. Premier cycle thermique.

§ I. Refroidissement. Anomalie A.

Cette anomalie thermique diminue régulièrement d'importance avec la diminution de la teneur en eau des cristaux. La méthode d'analyse thermique différentielle utilisée ne permet plus de la déceler pour le tétrahydrate. La figure 4.2 représente l'amplitude $\Delta\theta_M$ de cette anomalie, en fonction

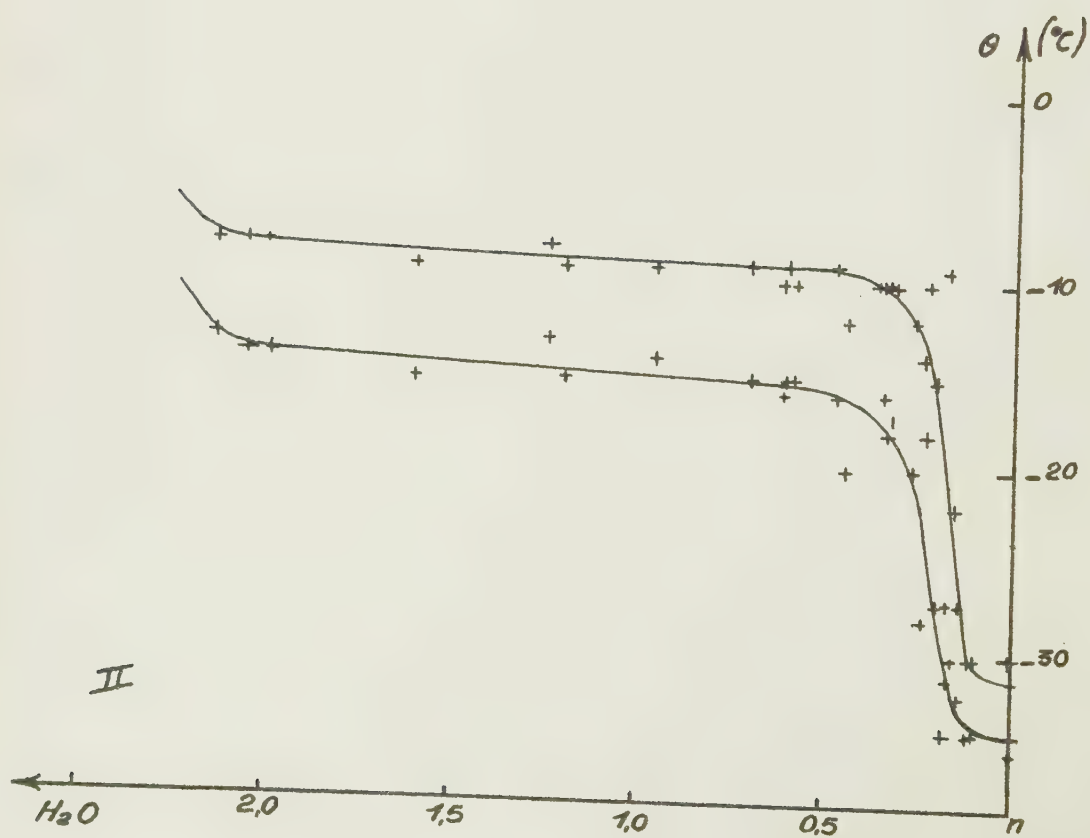
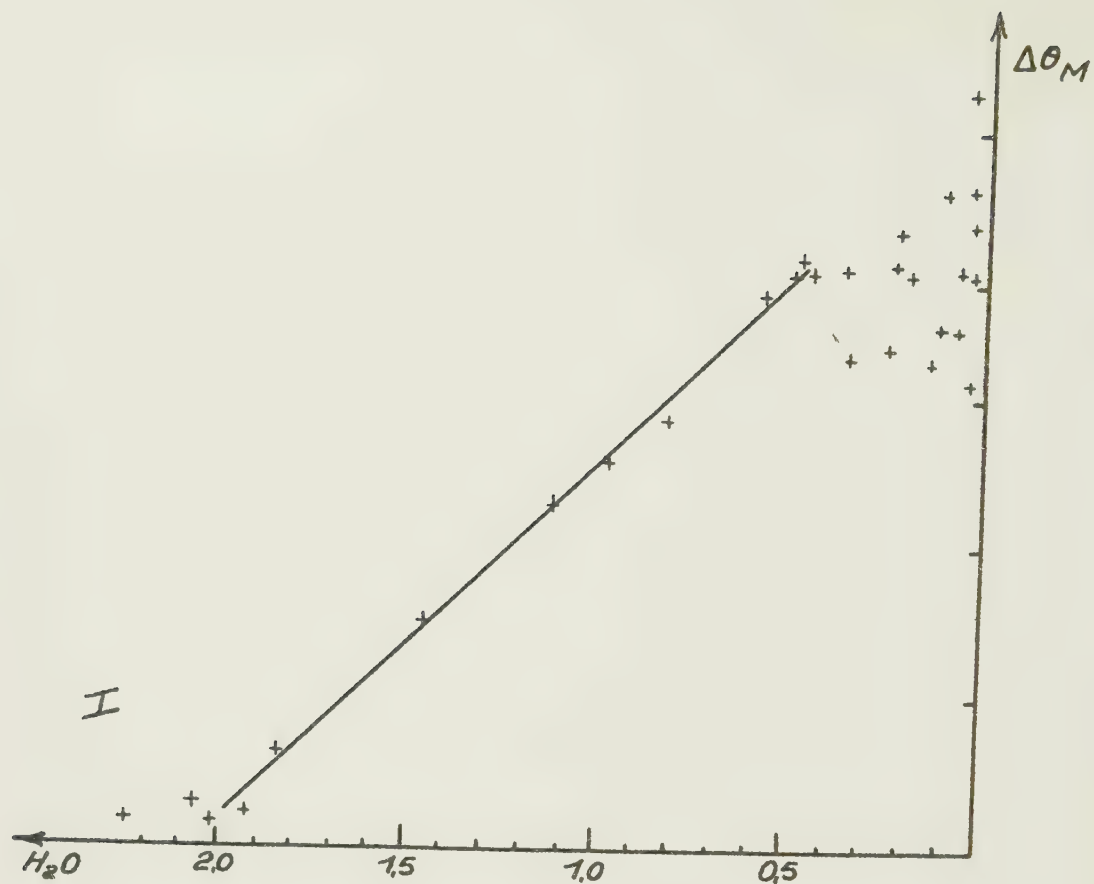


Fig. 4.3

du nombre de molécules d'eau perdu, par molécule de sel. ($\Delta\theta_M$ est la hauteur du pic d'analyse thermique différentielle, mesurée directement en cm, sur les courbes). On peut également noter que la température de cette anomalie s'abaisse en même temps que son importance diminue.

§ 2. Réchauffement.

I. Anomalie B

La température de cette anomalie varie rapidement au début de la déshydratation : la température initiale et l'étalement en température de l'effet thermique sont mal définis, et surtout peu reproductibles pour les échantillons ayant perdu moins de 0,6 molécule d'eau par molécule de sel. Ceci s'accompagne naturellement de variations importantes de l'amplitude maximale $\Delta\theta_M$ de cette anomalie. Les deux courbes de la figure 4.3 représentent respectivement l'amplitude maximale de cette anomalie (I) et l'intervalle de température sur lequel s'étale le pic d'analyse thermique différentielle (II), en fonction du nombre de molécules d'eau perdu par molécule d'hexahydrate. On remarquera la variation rapide des températures, ainsi que la dispersion des points expérimentaux pour les faibles valeurs de la déshydratation.

Pour une perte d'eau supérieure à 0,6 molécule et jusqu'à la formation du tétrahydrate, la température de B devient stable : l'absorption de chaleur se produit régulièrement entre les deux mêmes températures extrêmes, de -16 à -9°C , tandis que l'amplitude diminue régulièrement avec la teneur en eau (figure 4.3). Pour le tétrahydrate, elle est très faible, mais cependant encore visible.

Lorsqu'on passe du tétrahydrate au dihydrate, l'importance de cette anomalie thermique varie peu : elle reste

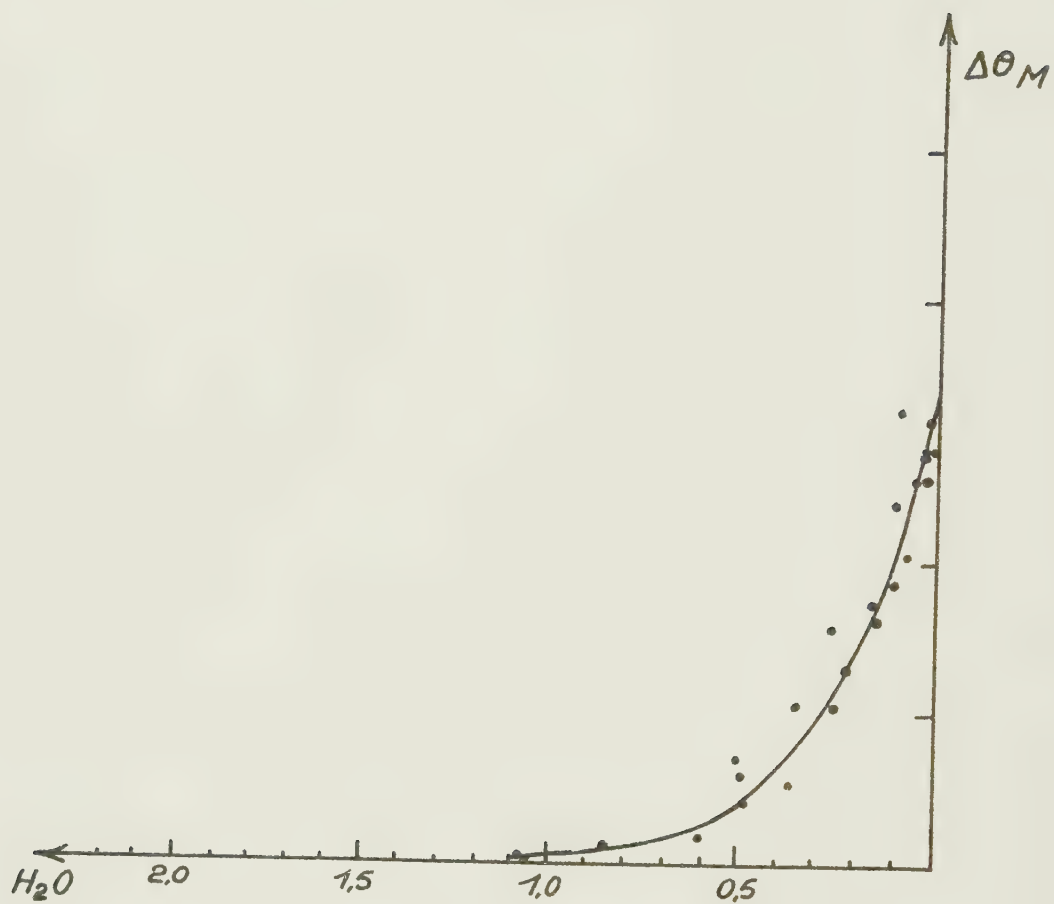


Fig. 4.4

peu importante, l'élongation maximale observée sur les courbes d'analyse thermique différentielle reste inférieure à 0,5 mm, ce qui correspond à 8 μ v, c'est-à-dire à une différence de température de 1/7 de degré environ. Sa température varie également de quelques degrés, ainsi l'absorption de chaleur a lieu, par exemple, de - 6 à - 1°C, pour un sel dont la composition se rapproche de celle du dihydrate. Il n'est pas certain que l'on ait étudié le dihydrate lui-même, car ce sel est très avide d'eau et il n'est pas exclu qu'il se soit réhydraté légèrement, avant ou pendant sa mise en place dans le calorimètre.

2. Anomalie C.

La température de cette anomalie présente une variation faible mais irrégulière au cours de la déshydratation. L'effet thermique qui a lieu, de + 18 à + 20°C pour l'hexahydrate, commence en effet souvent dès + 15°C pour des échantillons prélevés en cours de déshydratation. Son amplitude diminue rapidement (figure 4.4) et l'anomalie n'est pratiquement plus observable après la perte d'environ 1 molécule d'eau.

4.3. Cycles thermiques successifs.

La succession des cycles sur des échantillons de cristaux déshydratés s'accompagne, dès le deuxième cycle, d'une forte atténuation des anomalies thermiques.

La figure 4.5 représente schématiquement l'importance des anomalies, au cours de cycles successifs, pour 2 échantillons différents : I et II représentent les deux premiers cycles pour un échantillon qui a perdu 0,22 molécule d'eau par molécule de sel; III, IV et V représentent les trois premiers cycles pour un échantillon qui a perdu 0,61

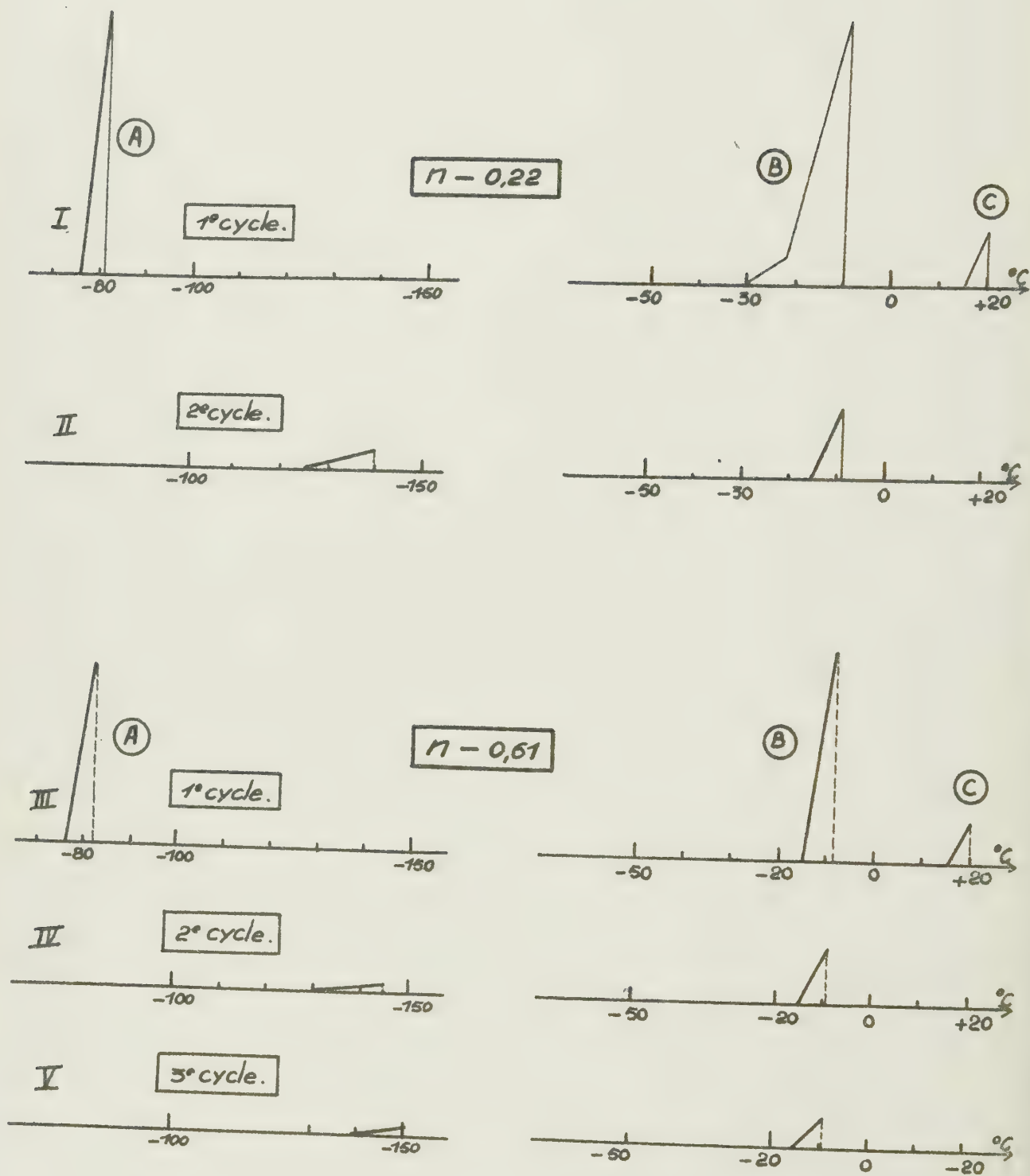


Fig. 4.5

molécule d'eau.

Dès le deuxième cycle, la seule anomalie observée au refroidissement ne se produit pas avant -120°C . Elle est peu importante et souvent étalée sur plus de 10 degrés, ce qui la rend alors difficile à mettre en évidence avec certitude. Au réchauffement, il n'y a également qu'une seule anomalie, elle est beaucoup plus faible qu'au premier cycle, mais se produit à peu près à la même température, c'est-à-dire entre -15 et -9°C .

Les anomalies observées au troisième cycle sont les mêmes que celles observées au deuxième, mais leur amplitude a encore diminué.

Lorsque les effets thermiques sont peu importants au cours du premier cycle, pour des échantillons suffisamment déshydratés, ils ne sont plus visibles pour les cycles ultérieurs. Il en est ainsi, en particulier, pour le tétrahydrate et pour tous les échantillons dont la composition est comprise entre celle du tétrahydrate et celle du dihydrate.

¶ 4.4. Examen des résultats obtenus.

L'observation directe des cristaux ne révèle un changement d'aspect qu'après un certain temps de déshydratation à la température ordinaire. Ensuite, le changement ne se produit pas d'une manière uniforme mais par l'apparition sur certains grains de taches plus claires, de couleur caractéristique du tétrahydrate. Il était donc naturel de chercher à déterminer si, en cours de déshydratation, il n'y a pas coexistence d'hexahydrate et de tétrahydrate. L'étude par diffraction des rayons X aboutit bien à la superposition des diagrammes caractéristiques de l'hexahydrate et du tétrahydrate.

Le tétrahydrate ne présentant pas d'anomalie thermique marquée, on pourrait donc s'attendre à ce que la déshydratation s'accompagne d'une diminution progressive et simultanée de l'amplitude des trois accidents thermiques caractéristiques de l'hexahydrate puisque la proportion de ce sel, dans l'ensemble de l'échantillon étudié, peut être considéré statistiquement, comme décroissant régulièrement.

Les cycles normaux sur le nitrate de cobalt montrent, comme prévu, une décroissance régulière de l'amplitude de la transformation A ($\alpha \rightarrow \gamma$) jusqu'au tétrahydrate. Mais on constate que la température de début de la transformation B ($\gamma \rightarrow \beta$) se déplace, pour une perte en eau inférieure à 0,5 molécule, entre -34 et -16°C . Simultanément, l'amplitude de la transformation C ($\beta \rightarrow \alpha$) décroît très rapidement dans ce domaine de la déshydratation, jusqu'à la disparition complète pour une perte de 1 molécule d'eau environ. Il semble donc que la déshydratation jusqu'à 0,5 molécule d'eau s'accompagne d'un phénomène spécifique modifiant, au cours d'un cycle thermique, le comportement de l'hexahydrate subsistant dans le produit étudié. A l'appui de cette hypothèse on doit noter la constance de la température de l'anomalie B après la perte de 0,5 molécule d'eau et la décroissance régulière de son amplitude, jusqu'à ce que l'ensemble du produit soit sous forme de tétrahydrate.

On peut donc se demander si l'anomalie thermique ainsi déplacée après la perte de 0,6 molécule d'eau correspond toujours à la même transformation. La disparition simultanée de C fait penser évidemment à un retour à la forme initiale en une seule transformation.

Il est intéressant de rapprocher les résultats obtenus dans ce chapitre, de ceux relatés dans la pièce annexe N°4, concernant l'addition de 2 molécules d'eau au tétrahydrate.

Si, immédiatement après l'addition d'eau, l'analyse thermique différentielle de l'échantillon réhydraté donne des résultats complexes, après une longue période de repos, il se caractérise à la fois par un diagramme de diffraction des rayons X, à température ordinaire, de l'hexahydrate α et par la disparition de l'accident C, pour un cycle thermique. Seuls A et B subsistent, le début de B étant d'ailleurs situé vers -10°C . Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus pour un échantillon prélevé au cours de la déshydratation, après un départ de plus de 0,5 molécule d'eau.

Seule une étude de la structure du sel aux différentes températures et aux divers stades de la déshydratation pourra permettre de préciser si l'accident thermique de -16°C est différent ou non de la transformation B ($\gamma \rightarrow \beta$) de l'hexahydrate normal. S'il n'est pas différent, il faut admettre ensuite un retour diffus de la forme β à la forme α sans effet thermique visible. Cette étude pourrait également permettre d'interpréter l'atténuation progressive des accidents thermiques A et B et la disparition de C au cours de cycles thermiques successifs.

Deuxième partie : NITRATE DE ZINC.

¶ 4.5. Remarques sur le sel initial.

Des analyses thermiques différentielles et des dilatométries en milieu liquide ont également été effectuées sur des échantillons de nitrate de zinc prélevés en cours de déshydratation. Comme pour le nitrate de cobalt, les anomalies de l'hexahydrate sont modifiées sur de tels échantillons (49).

Pour ce sel, on observe des modifications importantes

dès le début de la déshydratation, c'est-à-dire pour une perte d'eau de l'ordre de 0,05 molécule. La variation de masse correspondante représente seulement 0,3 % de celle du sel initial. Pour un échantillon de 3 g environ, utilisé pour une expérience d'analyse thermique différentielle, une variation de masse de 9 mg est certes mesurable avec une bonne précision, mais on peut se demander comment ce faible changement de composition est réparti dans l'ensemble des cristaux, et quelle est l'homogénéité du sel initial et de celui obtenu après une aussi faible déshydratation. Nous ne pouvons affirmer, avec une telle précision, que la totalité du sel initial était formée d'hexahydrate. Nous l'avons désigné par $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ avec $n \simeq 6$, et nous avons envisagé les effets obtenus à partir de cette composition initiale.

¶ 4.6. Premier cycle thermique.

§ I. Refroidissement. Anomalie D.

Pour le sel initial $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, la contraction D, de 4 %, de - 2 à - 10°C pour un premier cycle, s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui se traduit, sur les courbes d'analyse thermique différentielle, par un pic d'une dizaine de cm. Lorsque la déshydratation de ce sel correspond au départ de 0,05 molécule d'eau, ce pic est à peine visible sur les courbes enregistrées avec la même sensibilité, ceci pour deux raisons : d'une part, l'effet thermique est effectivement beaucoup plus petit et, d'autre part, il est étalé sur plusieurs dizaines de degrés. Les courbes de la figure 4.6 représentent les variations de volume en fonction de la température (I) pour un "hexahydrate" $n \text{H}_2\text{O}$ et (II) pour un sel légèrement déshydraté ($n - 0,08$) H_2O .

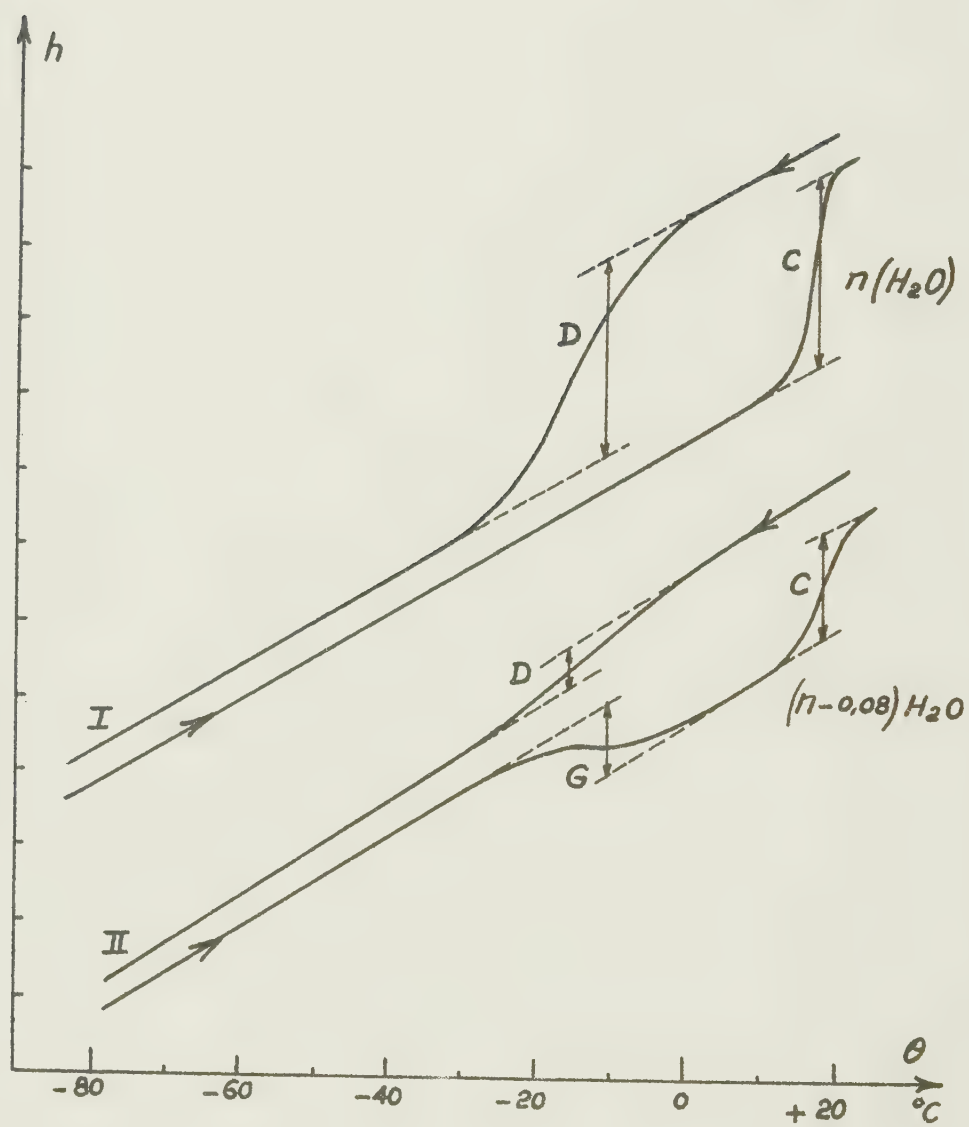


Fig. 4.6

Le dosage des cristaux est naturellement effectué avant leur immersion dans le toluène. Les quantités de sel utilisées pour chacune de ces dilatométries étant du même ordre, on peut comparer les deux courbes et constater que la contraction D est beaucoup plus petite sur la courbe II que sur la courbe I. Les valeurs relatives de ces deux diminutions de volume sont de l'ordre de 4 % et 0,7 %. Sur cette figure, les deux portions de courbe représentant les variations de volume au refroidissement et au réchauffement ont été décalées verticalement, l'une par rapport à l'autre, pour plus de netteté de la figure.

§ 2. Réchauffement.

I. Apparition d'une anomalie nouvelle G.

Tandis que pour l'hexahydrate (courbe I de la figure 4.6), la contraction D au refroidissement et la dilatation C à + 19°C au réchauffement, sont de même importance, pour un sel légèrement déshydraté (courbe II), la forte atténuation de D ne s'accompagne pas d'une diminution correspondante de la dilatation C, mais de l'apparition, au réchauffement, d'une nouvelle contraction qui est désignée par G. On voit, sur cette courbe II, que la dilatation C (2,4 %) est alors du même ordre de grandeur que la somme des deux contractions D (0,7 %) et G (1,6₅ %). Il faut remarquer que cette contraction G s'accompagne d'un dégagement de chaleur, alors que les transformations habituellement rencontrées au réchauffement s'accompagnent d'absorption de chaleur. Elle apparaît très brusquement au début de la déshydratation, pour une perte de poids correspondant au départ de 0,05 molécule d'eau par molécule de sel sur l'ensemble de l'échantillon.

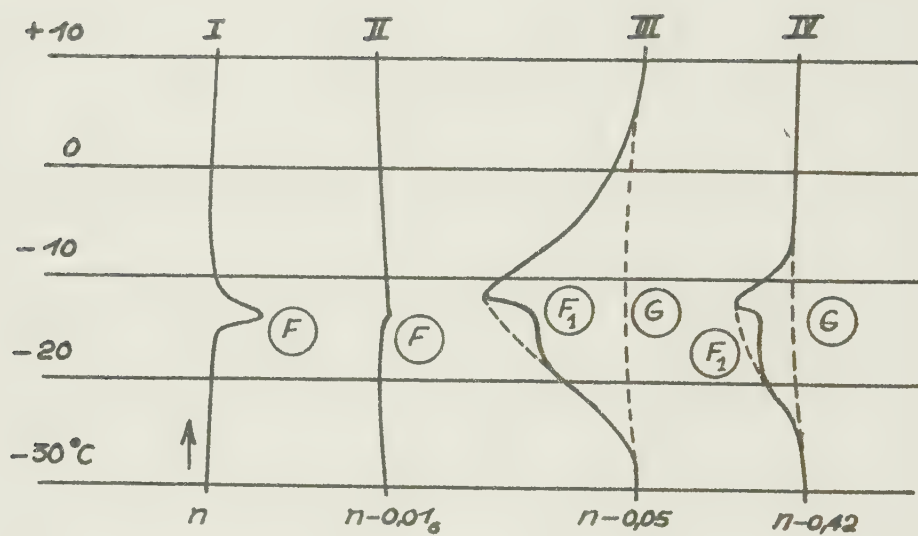


Fig. 4.7

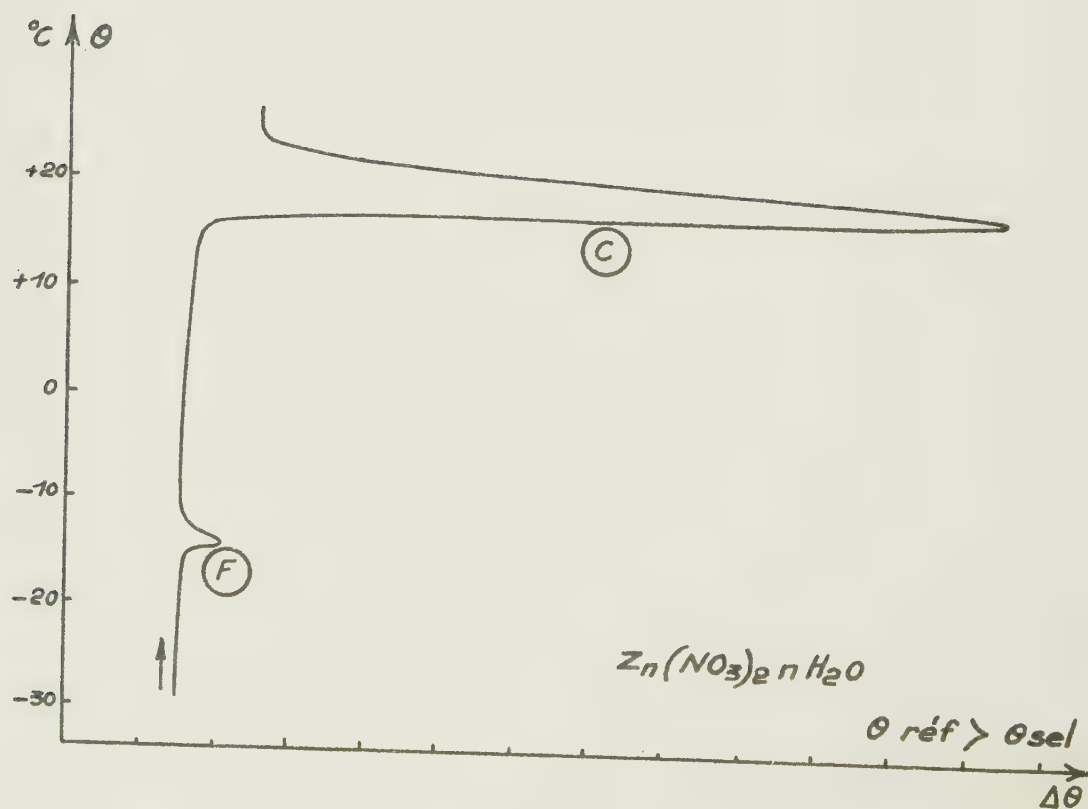


Fig. 4.8

2. Anomalies F et F_I.

Pour les cristaux désignés par $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ on observe, à -13°C , une faible absorption de chaleur qui correspond, en position, à celle qui devient de plus en plus importante lorsque l'on augmente la teneur en eau du sel (Cf Π 5.I § 2). Nous avons admis qu'il pouvait s'agir du même accident : le sel étudié ne serait pas exactement hexahydraté mais pourrait contenir un léger excès d'eau. Nous avons appelé F cette anomalie. (figure 4.7)

La figure 4.8, portion d'une courbe d'analyse thermique différentielle, $\Delta\theta = f(\theta)$, représente cette anomalie F et l'anomalie C qui existe à $+19^\circ\text{C}$ pour ce sel et permet de comparer leur importance relative.

Sur la figure 4.7 on peut suivre les modifications des courbes d'analyse thermique différentielle, $\Delta\theta = f(\theta)$, pour des échantillons prélevés à divers stades de la déshydratation, dont les teneurs en eau sont respectivement n ; $n = 0,016$; $n = 0,05$ et $n = 0,42$. L'anomalie F, visible sur la courbe I ($n \text{H}_2\text{O}$) disparaît très rapidement dès le début de la déshydratation, courbe II ($n = 0,016$) H_2O alors que G n'existe pas encore. Lorsque G apparaît, courbe III ($n = 0,05$) H_2O , elle présente, vers -13°C , une irrégularité dont l'importance semble à peu près du même ordre que celle de l'anomalie F de "l'hexahydrate". Nous l'avons désignée par F_I. Elle a été mise en évidence seulement par analyse thermique différentielle et n'apparaît pas en dilatométrie, sur la courbe II de la figure 4.6. La variation de volume est vraisemblablement trop faible pour être décelée par cette méthode.

3. Evolution des anomalies G et F_I.

Si l'on étudie, à partir du sel initialement hexa-

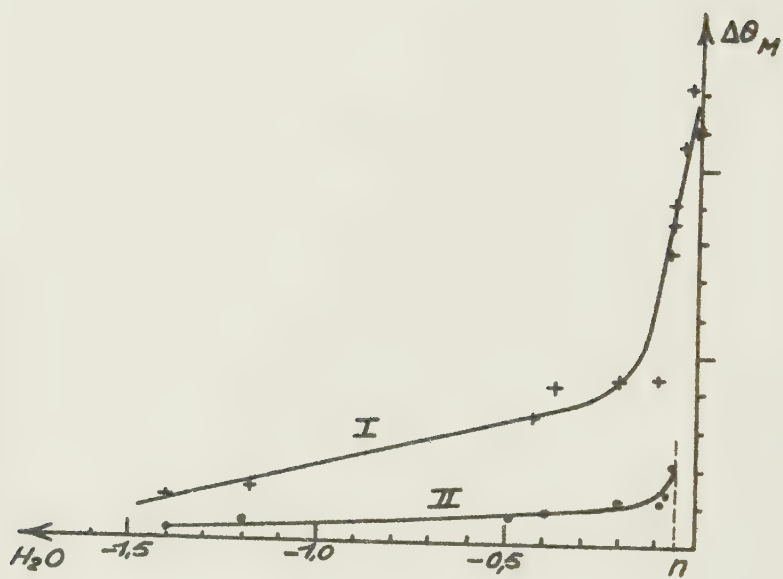


Fig. 4.9

hydraté, des échantillons de plus en plus déshydratés (figure 4.7), on constate que l'anomalie G qui apparaît brusquement pour un sel qui a perdu 0,05 molécule d'eau, atteint dans ce cas son amplitude maximale. En effet, l'amplitude de G (ainsi que celle de son irrégularité F_I) décroît ensuite régulièrement lorsque la déshydratation augmente. Elle est à peine décelable sur les courbes d'analyse thermique différentielle des échantillons contenant $(n - 1,5)$ molécules d'eau par molécule de sel anhydre. Cette amplitude est représentée figure 4.9 courbe II.

4. Evolution de l'anomalie C.

L'importance de cette anomalie diminue également avec la teneur en eau des échantillons. La courbe I de la figure 4.9 représente l'amplitude maximale $\Delta\theta_m$ de cette anomalie C, en fonction du nombre de molécules d'eau perdu par molécule de sel. Cette amplitude diminue assez rapidement au début de la déshydratation, puis plus lentement ensuite, mais on n'observe pas de changement plus marqué lorsque, la contraction D s'atténuant brusquement, l'anomalie G apparaît.

¶ 4.7. Cycles thermiques successifs.

On a vu que la succession des cycles sur un échantillon d'hexahydrate ne modifie pas l'importance des variations de volume et modifie peu l'allure des courbes d'analyse thermique différentielle (Cf ¶ 3.7 § 2).

Pour les échantillons de cristaux partiellement déshydratés, les anomalies observées au cours du premier cycle sont le plus souvent très atténuées dès le deuxième. La courbe II de la figure 4.10 représente les variations de volume en fonction de la température, au cours d'un deuxième

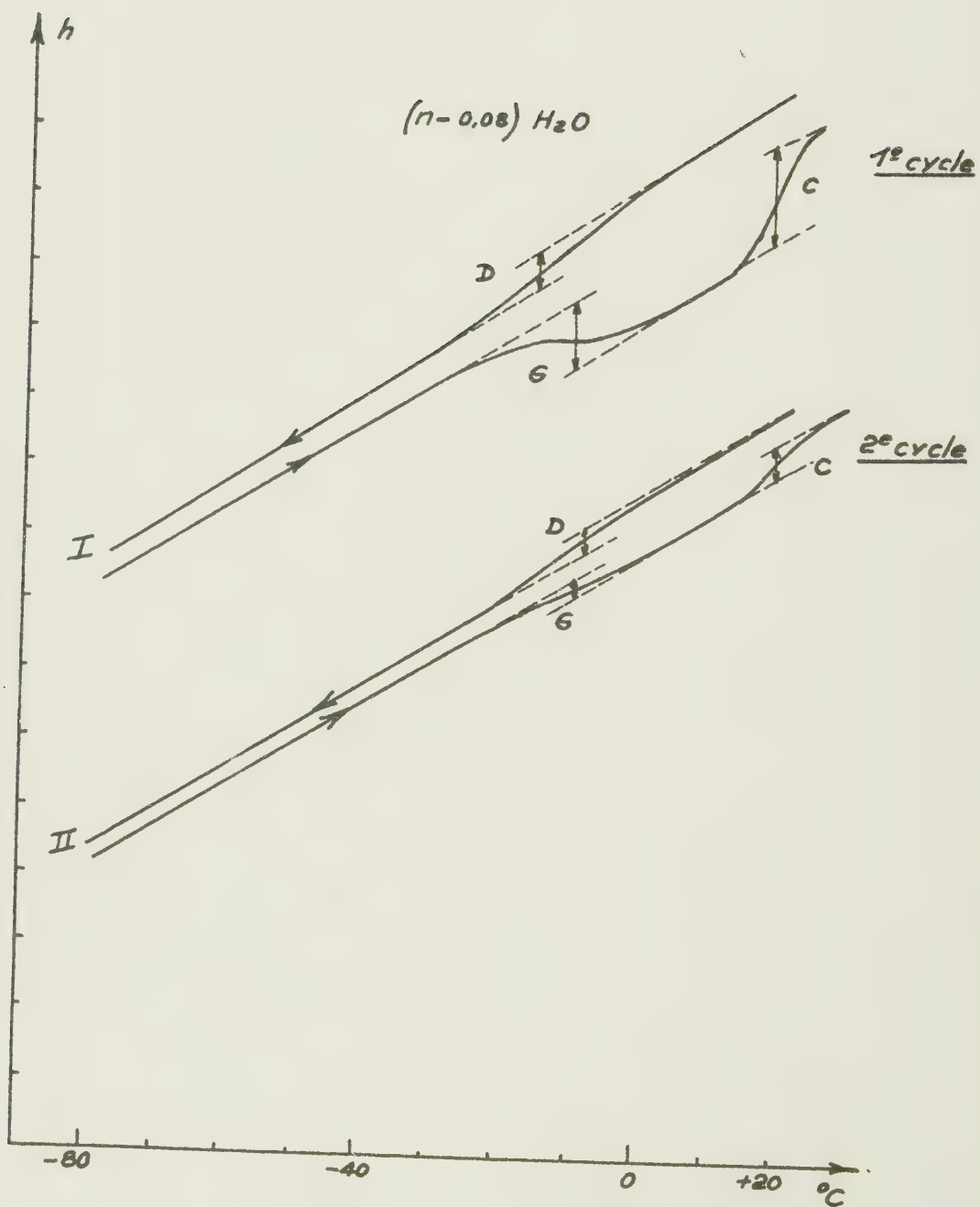


Fig. 4.10

cycle, pour un échantillon contenant ($n = 0,08$) molécule d'eau par molécule de sel. Pour ce même échantillon, les variations de volume au cours du premier cycle sont rappelées courbe I. Ce premier cycle a déjà été représenté figure 4.6, courbe II.

¶ 4.8. Examen des résultats obtenus.

Le fait le plus important dans l'étude du nitrate de zinc en cours de déshydratation semble être l'apparition très brusque, avec son amplitude maximale, du dégagement de chaleur G au réchauffement, qui s'accompagne toujours de la diminution considérable du dégagement de chaleur D. G apparaît pour une perte de 0,05 molécule d'eau par molécule de sel.

Le tétrahydrate ne présentant pas d'anomalies, on devrait observer une diminution régulière de l'amplitude des anomalies D et C caractéristiques de l'hexahydrate, puisque la proportion de ce dernier décroît dans le sel étudié. En réalité, l'amplitude de G et celle de C diminuent d'abord très rapidement jusqu'au départ de 0,2 molécule d'eau, puis elles décroissent beaucoup plus lentement, mais régulièrement, jusqu'au tétrahydrate.

Troisième partie.

¶ 4.9. Conclusion de l'étude des sels en cours de déshydratation.

Le nitrate de nickel, pour lequel on n'observait aucune anomalie thermique importante à basse température, sous sa forme hexahydratée, n'en présente pas davantage en cours de déshydratation.

Si les accidents thermiques des nitrates de cobalt

et de zinc ont entre eux des différences notables, ils possèdent néanmoins une particularité commune : certaines transformations des sels hexahydratés semblent profondément modifiées par une déshydratation légère : température de B pour le nitrate de cobalt, apparition de G pour le nitrate de zinc.

Ces résultats obtenus après des cycles à basse température, doivent être rapprochés des observations de Weigel (16) sur le nitrate de nickel à la température ambiante. Il a mis en évidence, une diminution très rapide de certaines raies de diffraction des rayons X, dès le début de la déshydratation d'un monocristal de sel hexahydraté. Cette intensité passe par un minimum pour une perte de poids de l'ordre de 0,3 % (0,05 molécule d'eau), puis recroît légèrement pour passer par un maximum secondaire peu marqué, lorsque la perte de poids est de 4 % environ (0,64 molécule d'eau). Rappelons que dans le cas du nitrate de zinc, G apparaît brusquement pour une perte de 0,05 molécule d'eau et dans le cas du nitrate de cobalt, la température de B se stabilise après un départ supérieur à 0,5 molécule. Cette comparaison appelle une étude détaillée des structures de ces sels en cours de déshydratation, de part et d'autre des accidents thermiques.

C H A P I T R E V

Addition d'eau aux sels hexahydratés.

Introduction

¶ 5.1. Description générale des phénomènes observés au début de l'addition d'eau.

§ 1. Nitrate de nickel

§ 2. Nitrate de zinc

§ 3. Nitrate de cobalt

¶ 5.2. Principe de l'étude des solutions.

§ 1. Règle des phases

§ 2. Graphique de Tammann

Première partie : NITRATE DE COBALT

¶ 5.3. Courbes obtenues, par températures décroissantes, au cours d'un premier cycle thermique.

§ 1. Anomalie H.

§ 2. Anomalie S.

I. Solution saturée ($x \simeq 4$)

2. 4 $\leq x \leq 5,5$.

§ 3. Anomalies S et H confondues ($5,5 < x < 10$)

§ 4. Anomalies S' et H' ($x > 10$).

§ 5. Remarques sur ces résultats

¶ 5.4. Courbes obtenues par températures croissantes, au cours d'un premier cycle thermique.

§ 1. Anomalie C

§ 2. Anomalie G

§ 3. Anomalie E

§ 4. Anomalie F ($x < 12$)

§ 5. Anomalie F' ($x > 12$)

§ 6. Comparaison des anomalies F' et S'

§ 7. Autres effets thermiques

¶ 5.5. Diagramme d'équilibre liquide-solide, pour un premier cycle thermique.

§ 1. Courbe de solubilité

§ 2. Remarques sur les résultats obtenus par températures croissantes

¶ 5.6. Cycles successifs.

§ 1. Conditions expérimentales

§ 2. Anomalie E'

§ 3. Anomalie E

§ 4. Anomalie F

1. $x \leq 5,5$

2. $x > 5,5$

§ 5. Anomalies observées au refroidissement

¶ 5.7. Interprétation de ces résultats.

- § 1. Anomalie F
- § 2. Eutectiques
- § 3. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système eau-nitrate de cobalt.

Deuxième partie : NITRATE DE NICKEL et NITRATE DE ZINC.

¶ 5.8. Conditions expérimentales.

¶ 5.9. Système eau-nitrate de nickel.

- § 1. Anomalie E
 - 1. Premier cycle thermique
 - 2. Cycles successifs
- § 2. Anomalie F
- § 3. Courbe de solubilité
- § 4. Remarques sur ces résultats
 - 1. Courbe de glace
 - 2. Eutectique E_1
 - 3. Eutectique E_2
 - 4. Transmission heptahydrate-hexahydrate
- § 5. Diagramme d'équilibre liquide-solide

¶ 5.10. Système eau-nitrate de zinc

§ 1. Résultats expérimentaux

§ 2. Remarques sur ces résultats

Addition d'eau aux sels hexahydratés

Introduction.

Les courbes d'analyse thermique différentielle des sels commerciaux et des sels recristallisés présentent des accidents thermiques que l'on ne rencontre pas dans l'étude des sels en cours de déshydratation. L'hygroscopie bien connue des nitrates étudiés a fait naturellement penser à un effet dû à un excès d'eau. Effectivement, une augmentation de la teneur en eau de ces sels se traduit par une augmentation importante de l'amplitude de ces accidents (57). Leur identification n'a été possible qu'en poursuivant l'addition d'eau, jusqu'au domaine des solutions (58).

Pour une addition d'eau limitée initialement à une molécule par molécule d'hexahydrate, les observations ont été faites par analyse thermique différentielle et par dilatométrie en milieu liquide. Pour les sels plus hydratés étudiés ensuite, et pour les solutions, l'importance des effets thermiques nous a conduit à n'opérer qu'en analyse thermique différentielle et à préférer au dispositif utilisé pour l'étude des cristaux, le montage à deux calorimètres décrit au ¶ 2.2.

Une partie de la courbe de solubilité du nitrate de cobalt dans l'eau a été obtenue par cette méthode. Une autre partie a été déterminée en dosant la composition de la phase solide en équilibre avec la solution à différentes températures. Le principe de ce dosage est décrit au ¶ 2.6, § 4.

C'est pour le nitrate de cobalt que cette étude a été initialement effectuée, tout d'abord au cours d'un

premier cycle thermique, puis au cours de cycles thermiques successifs sur un même échantillon.

Des expériences complémentaires ont ensuite porté, dans les mêmes conditions, sur les nitrates de zinc et de nickel.

Les résultats d'analyse thermique différentielle concernant les sels surhydratés jusqu'à une molécule d'eau supplémentaire et ceux concernant les solutions, obtenus à l'aide de 2 montages distincts, se recoupent de manière très satisfaisante et forment un ensemble cohérent. Le souci de respecter cette unité dans l'exposé, nous a conduit à placer en annexe, les résultats de l'étude dilatométrique effectuée seulement au début de l'hydratation (pièce annexe N° 5).

Dans ce chapitre, nous désignons par x le nombre de molécules d'eau ajouté à une molécule d'hexahydrate.

¶ 5.I. Description générale des phénomènes observés au début de l'addition d'eau.

Les trois nitrates donnent des résultats semblables, mais compliqués par le fait que les accidents thermiques nouveaux se superposent à ceux caractéristiques des hexahydrates. C'est pourquoi nous préférons, pour plus de clarté, commencer leur description générale par le nitrate de nickel dont l'hexahydrate ne présente pas d'accident thermique.

§ I. Nitrate de nickel.

Trois accidents thermiques apparaissent, dès que l'on ajoute de l'eau à ce sel. Ce sont : au refroidissement, vers -40°C , un dégagement de chaleur noté H et au réchauffement, à -28°C et de -10 à -6°C , deux absorptions de chaleur notées respectivement E et F. Au début de l'addition

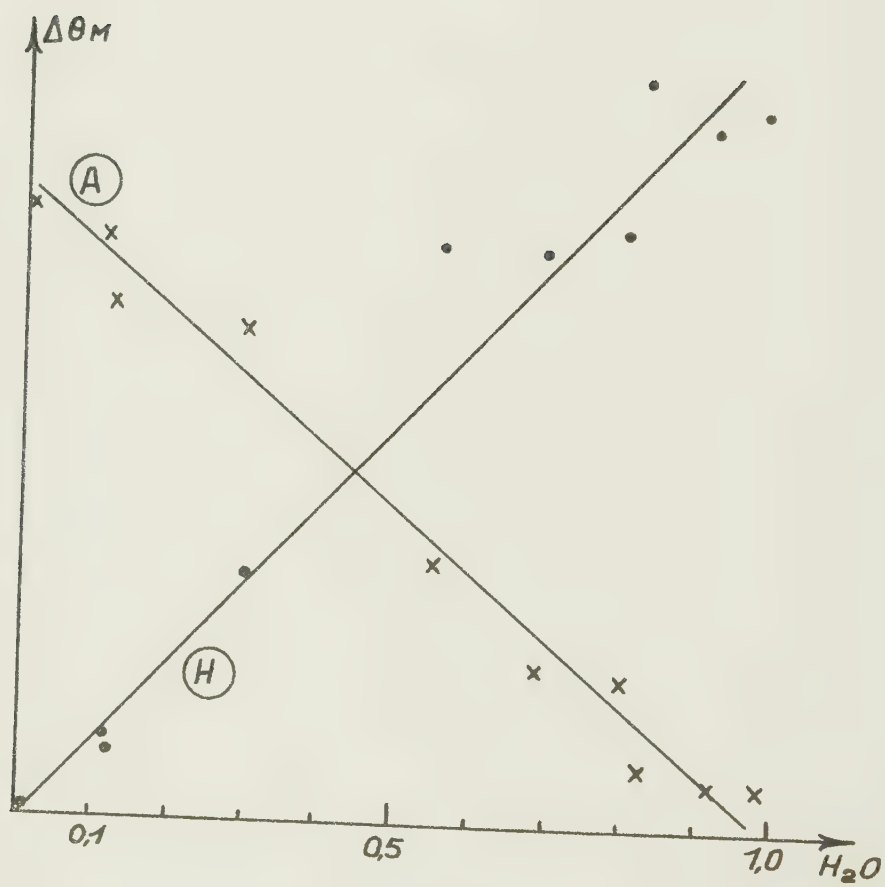


Fig. 5.1

d'eau, l'amplitude de ces 3 anomalies augmente régulièrement avec la quantité d'eau ajoutée (50).

§ 2. Nitrate de zinc.

Une addition d'eau à des échantillons de nitrate de zinc hexahydraté se traduit également, en analyse thermique différentielle, par des modifications des courbes obtenues pour l'hexahydrate. L'importance de ces modifications croît avec la quantité d'eau ajoutée. Elles se traduisent, d'une part, par une diminution des anomalies D et C caractéristiques des transformations de l'hexahydrate et, d'autre part, comme pour le nitrate de nickel, par l'apparition de 3 anomalies nouvelles : un dégagement de chaleur vers -42°C au refroidissement et deux absorptions de chaleur, à -32°C et -13°C , au réchauffement. Les températures de ces anomalies et l'augmentation régulière de leur amplitude au début de l'addition d'eau, nous ont conduit à les comparer à celles déjà rencontrées pour le nitrate de nickel et à les désigner par les mêmes lettres H, E et F (49).

§ 3. Nitrate de cobalt.

L'addition d'eau au nitrate de cobalt s'accompagne également d'une modification profonde des courbes d'analyse thermique différentielle (57) :

a) au refroidissement, on note, comme dans les deux cas précédents, l'apparition, vers -45°C , d'un dégagement de chaleur que l'on a encore noté H. Il s'accompagne, pour un cycle normal, de la diminution du dégagement de chaleur A (transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'hexahydrate), ainsi que d'un abaissement de la température de cette transformation, d'autant plus important que A est plus faible; il peut atteindre 10 à 15° .

La figure 5.1 représente l'évolution de l'amplitude

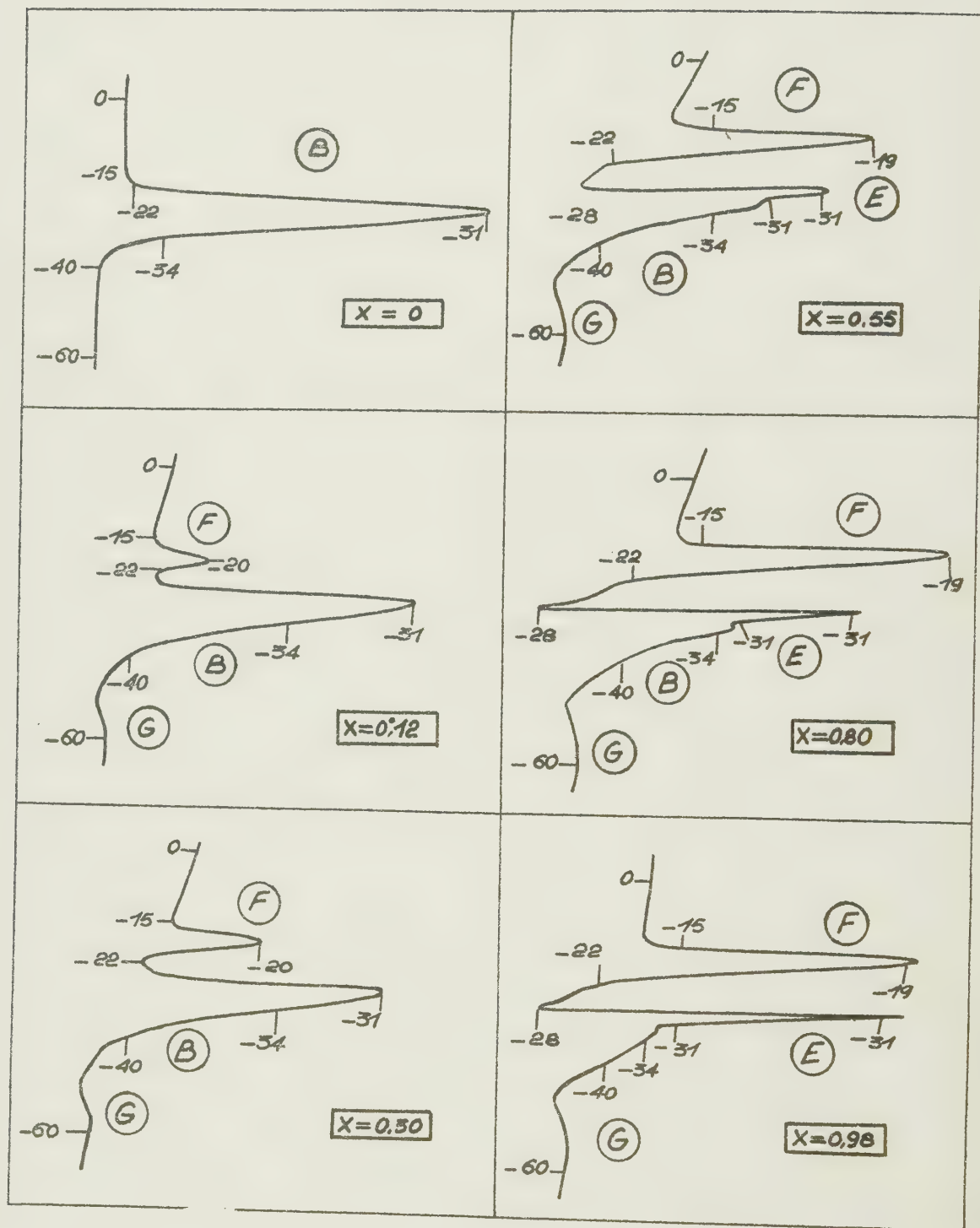


Fig. 5.2

des 2 anomalies H et A, pour une addition d'eau limitée à 1 molécule, valeur pour laquelle on observe la disparition à peu près complète de A.

b) au réchauffement, la figure 5.2 montre la complexité, entre -60 et 0°C , des courbes d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta = f(t)$ et l'évolution des différentes anomalies avec la teneur en eau des échantillons, au début de l'addition d'eau :

L'anomalie qui apparaît de -22 à -19°C , et dont l'importance augmente avec l'hydratation, peut encore être comparée à celle désignée par F pour les nitrates de nickel et de zinc. De même, une anomalie identique à celle notée E pour ces deux sels, se produit vraisemblablement ici dès le début de l'addition d'eau, mais c'est seulement pour les échantillons auxquels on a ajouté plus de 0,5 molécule d'eau qu'elle apparaît, à -31°C , distincte de l'anomalie B qui existe déjà, de -34 à -31°C , pour l'hexahydrate. Lorsque la quantité d'eau ajoutée augmente, cette anomalie B caractéristique de l'hexahydrate diminue, tandis que E devient de plus en plus importante.

On note également sur ces courbes, la présence d'une anomalie thermique G, qui n'existe pas pour l'hexahydrate. L'évolution de G et celle de C (transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'hexahydrate, qui n'est pas représentée sur ces figures) seront étudiées en fonction de la quantité d'eau ajoutée au § 5.4.

¶ 5.2. Principe de l'étude des solutions.

§ I. Règle des phases.

La règle des phases qui relie la variance V d'un

système au nombre de constituants indépendants C et au nombre de phases en équilibre Ψ par la relation $V = C + 2 - \Psi$ a permis, en partie, l'interprétation des résultats d'analyse thermique différentielle.

Pour les système étudiés ici, eau-nitrate métallique, $C = 2$. D'autre part, la pression qui est égale à la pression atmosphérique se trouve fixée arbitrairement, donc V est au moins égale à 1. Lorsque $V = 1$, Ψ est égal à 3 : on ne peut donc pas avoir plus de 3 phases en équilibre.

Lorsque 3 phases sont en équilibre, la température de l'échantillon reste constante, ce qui se traduit, en analyse thermique, sur les courbes enregistrées en fonction du temps, par un palier, appelé le plus souvent "palier d'invariance" et, en analyse thermique différentielle, par une augmentation régulière de $\Delta\theta$, puisque la température de référence continue de croître régulièrement en fonction du temps. L'augmentation de $\Delta\theta$ se traduit par deux types de courbes distincts, suivant qu'elle est enregistrée en fonction du temps ou en fonction de la température. L'anomalie E, sur les 2 courbes de la figure 5.3 en est un exemple.

§ 2. Graphique de Tammann.

La graphique de Tammann se construit habituellement en portant la longueur du palier d'invariance en ordonnées et la concentration de la solution en abscisses.

Si l'on considère les courbes d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta = f(t)$, courbe I de la figure 5.3, la longueur UV est proportionnelle à la durée de l'effet thermique, elle correspond donc à la longueur du palier qui serait obtenue sur une courbe d'analyse thermique $\Delta\theta = f(t)$. On peut construire le graphique de Tammann en portant cette longueur UV en ordonnées.

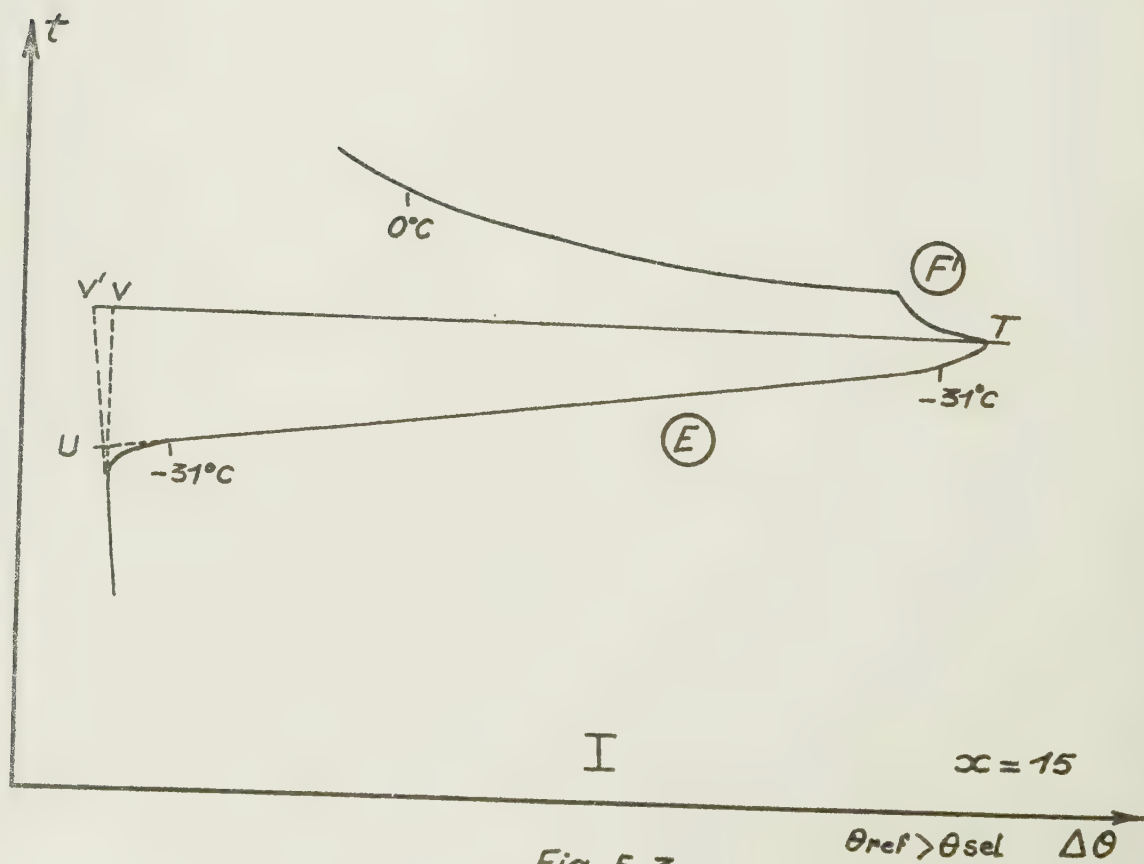
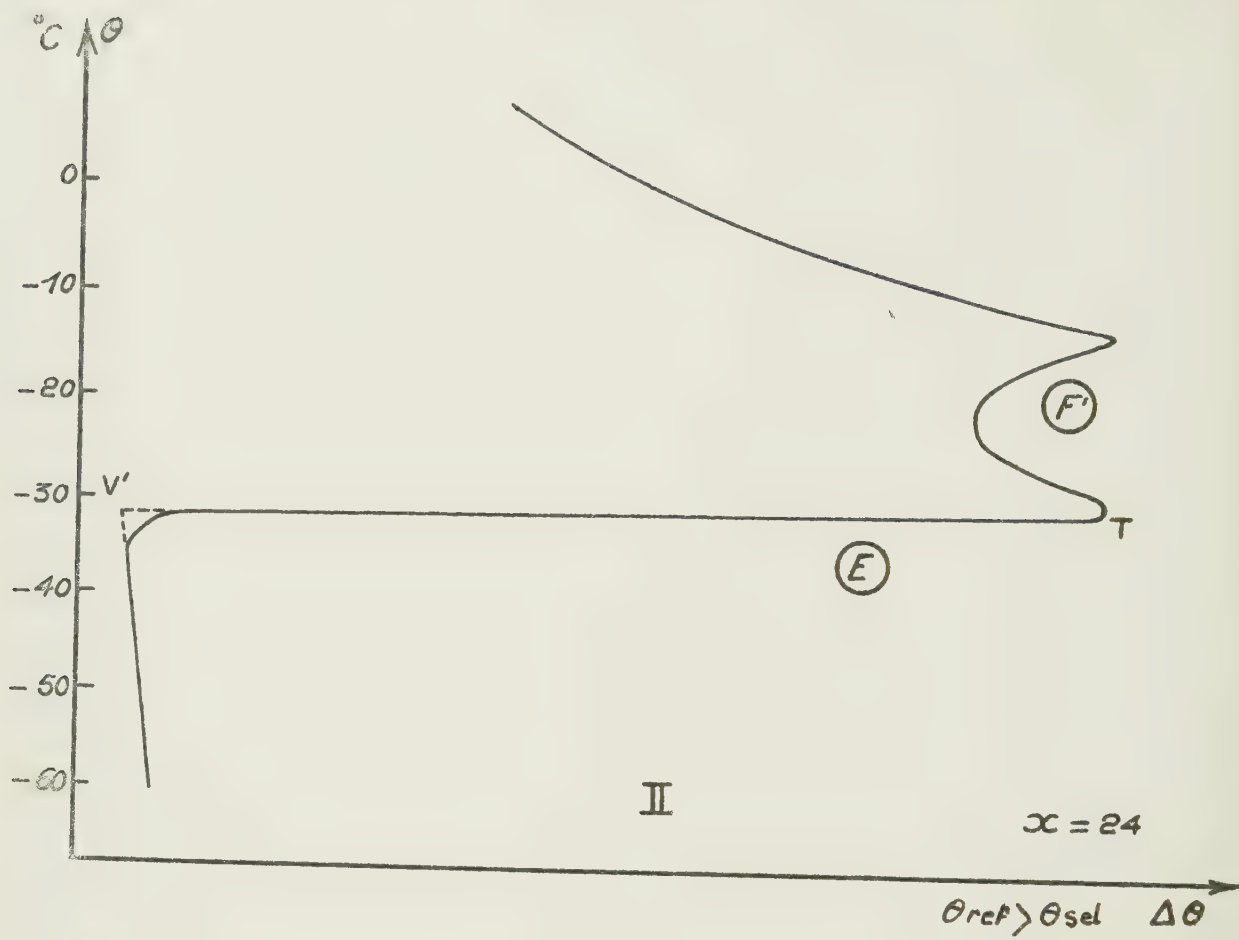


Fig. 5.3

L'augmentation de $\Delta\theta$, différence entre la température de l'échantillon et celle de la substance de référence, représentée par TV' , est aussi proportionnelle à la durée de l'effet thermique. On peut donc également considérer le graphique obtenu en portant cette grandeur TV' en ordonnées. C'est ce type de graphique qui a d'ailleurs été, en fait, utilisé dans les chapitres précédents pour représenter l'évolution des anomalies thermiques des cristaux, en fonction de leur teneur en eau (déshydratation).

Une autre représentation qui tient compte des 2 grandeurs précédentes est celle qui consiste à porter en ordonnées la surface du triangle TUV' . On peut, en effet, considérer que la surface de ce triangle est proportionnelle à la chaleur de fusion de la phase qui disparaît, puisque la quantité de chaleur supplémentaire reçue par l'échantillon est à la fois proportionnelle au temps et à la différence de température entre l'échantillon et son milieu environnant.

Quelle que soit la grandeur portée en ordonnées, pour la construction de ce graphique, (le temps UV , l'amplitude maximale de $\Delta\theta$ TV' ou la surface du triangle TUV'), dans le cas d'un eutectique, cette ordonnée s'annule pour la composition des phases solides de l'équilibre invariant et devient maximale pour la composition de l'eutectique; dans le cas d'une transition, elle est maximale pour la composition du solide qui subit la décomposition péritectique.

La construction de tels graphiques a été utilisée récemment, par plusieurs auteurs, pour déterminer la composition d'un certain nombre d'hydrates (59) à (62).

Première partie : NITRATE de COBALT.

Lorsque l'on ajoute de 1 à 4 molécules d'eau par molécule d'hexahydrate, ($1 \leq x \leq 4$) le mélange initial n'est pas homogène à la température ordinaire. L'analyse thermique différentielle est effectuée en l'absence d'agitation dans le calorimètre. Les résultats obtenus dans ces conditions, en particulier l'amplitude des différentes anomalies, ne peuvent être considérés que comme des indications tout à fait qualitatives de l'évolution des phénomènes. ($x \simeq 4$ correspond à la solution saturée à la température ordinaire).

Les conditions expérimentales choisies initialement, pour un premier cycle, ont été les mêmes que pour l'étude des cristaux, cycle normal.

L'examen des premiers résultats nous a montré que la formation d'états métastables ne pouvait permettre d'obtenir, au refroidissement, aucune indication valable pour l'étude des équilibres liquide-solide. Ce phénomène, fréquemment rencontré par d'autres auteurs, au cours de l'étude de solutions (59) (60) nous a conduit à ne considérer que les résultats obtenus par températures croissantes.

Pour un premier cycle, et par températures croissantes, certains résultats, apparemment incompatibles, indiquaient que les solides formés n'étaient pas encore exactement ceux correspondant aux états d'équilibre. C'est pour essayer d'atteindre ces derniers, sans toutefois modifier de façon importante le dispositif expérimental, que nous avons effectué, sur chaque échantillon, plusieurs refroidissements et réchauffements successifs, tels qu'ils seront décrits au § 5.6.

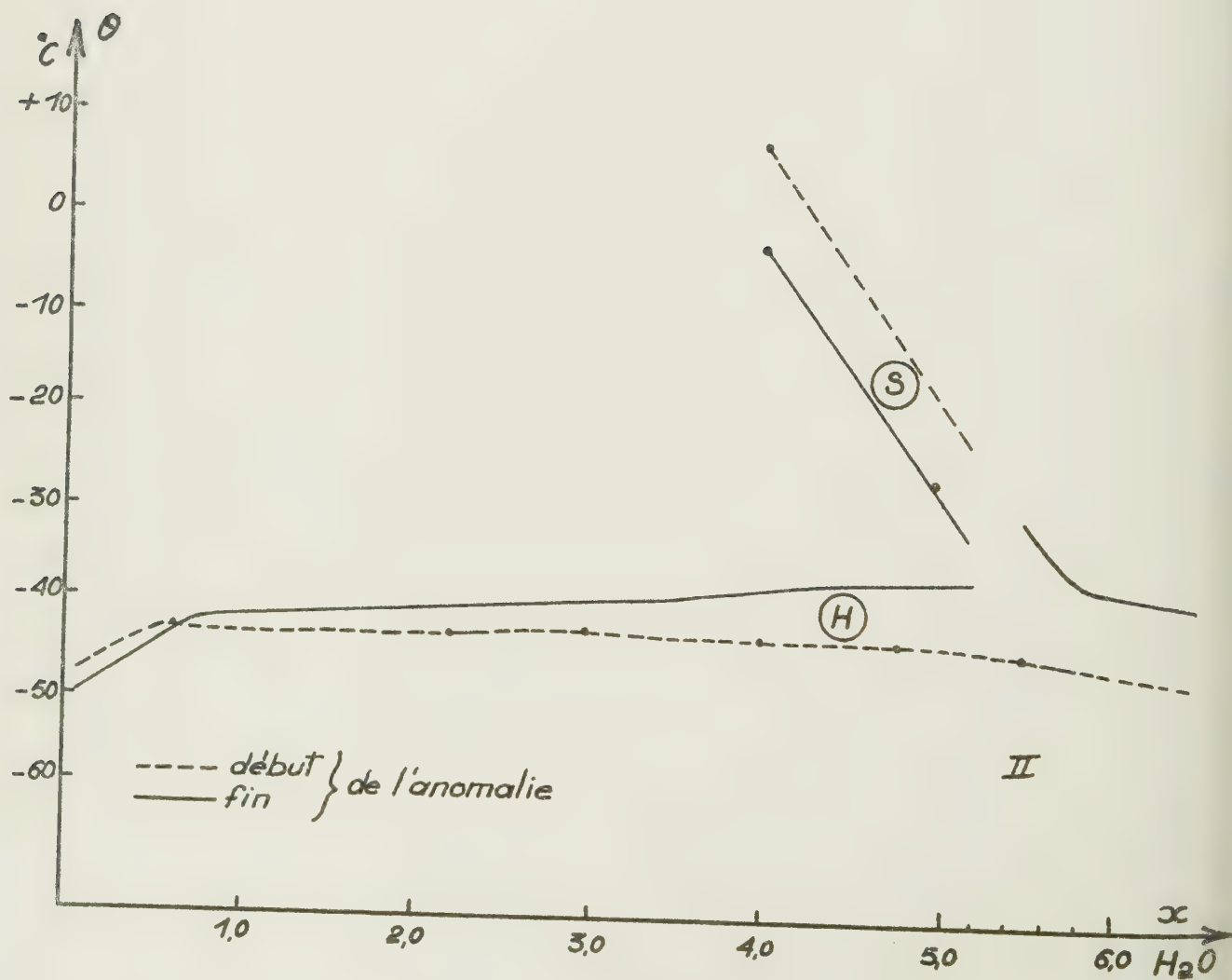
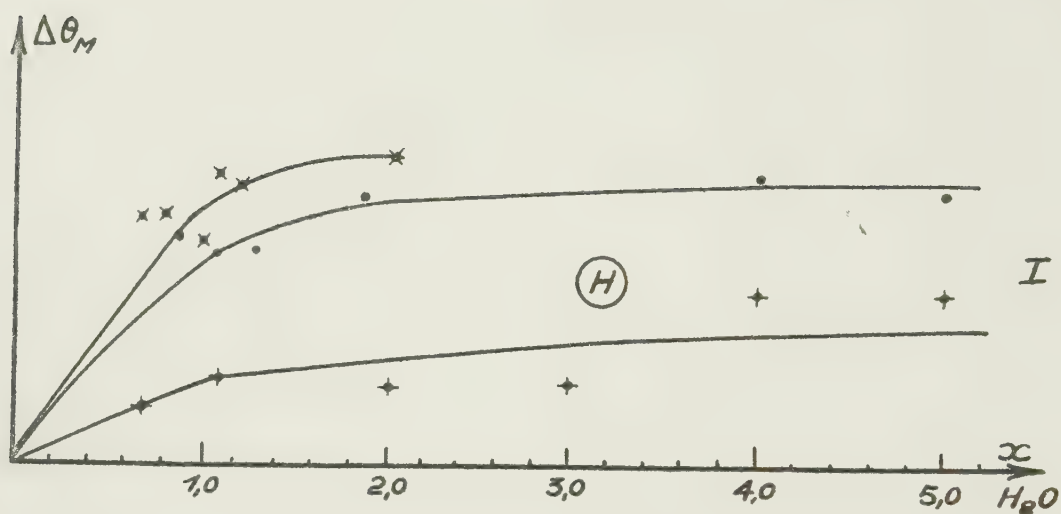


Fig. 5.4

Les résultats ainsi obtenus nous ont alors permis de construire le diagramme d'équilibre complet du système eau-nitrate de cobalt.

¶ 5.3. Courbes obtenues par températures décroissantes, au cours d'un premier cycle thermique.

§ 1. Anomalie H.

Un dégagement de chaleur H est observé, vers -45°C , dès que l'on ajoute de l'eau à l'hexahydrate. L'amplitude maximale de cette anomalie est représentée figure 5.4, courbe I, en fonction de x , pour 3 séries d'expériences qui diffèrent entre elles, soit par le type de calorimètre, soit par le type d'enregistreur. Malgré une dispersion importante des points expérimentaux, les 3 courbes ont à peu près la même allure générale : H augmente régulièrement avec x jusqu'à $x \simeq 1$ et n'augmente plus ensuite que très lentement.

Lorsque ce dégagement de chaleur devient important, il commence vers -42°C et provoque souvent une élévation de la température de l'échantillon de plusieurs degrés, figure 5.4 courbe II.

§ 2. Anomalie S.

I. Solution saturée ($x \simeq 4$).

La solution saturée à la température ordinaire est obtenue pour $x \simeq 4$. Un dégagement de chaleur, noté S, apparaît sur toutes les courbes d'analyse thermique différentielle correspondant à cette valeur de x . L'étalement en température et l'amplitude de S varient beaucoup d'une expérience à l'autre : on a pu observer, par exemple, un pic de 8 cm pour une

anomalie qui se produit entre $+1$ et 0°C et un pic de 3 cm pour une anomalie qui commence dès $+8^{\circ}\text{C}$ pour se terminer seulement à -3°C .

Ce dégagement de chaleur S, qui correspond à la solidification de la solution, n'a pas été observé pour $x < 4$, dans ce cas, la partie liquide de l'échantillon doit se solidifier progressivement lorsque la température s'abaisse et le dégagement de chaleur correspondant a lieu assez lentement pour passer inaperçu sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

2. $4 < x < 5,5$.

La température de l'anomalie S se déplace très rapidement lorsque x augmente au-delà de 4. Pour $x = 5,5$, par exemple, on l'observe de -18 à -26°C . Si l'on représente sur un même graphique, en fonction de x , les intervalles de température pour lesquels ont lieu les deux anomalies S et H, on voit que les deux bandes viennent rapidement se confondre. Il est impossible alors de préciser les températures du début et de la fin de chacune des anomalies. Ces températures ne sont donc pas représentées sur la courbe II de la figure 5.4, sur laquelle on a indiqué en tracé continu, la température de la fin des anomalies, et en tracé discontinu, celle de leur début.

§ 3. Anomalies S et H confondues ($5,5 < x < 10$).

Pour $x > 5,5$, on n'observe plus qu'une anomalie unique qui commence vers -45°C pour se terminer vers -32°C environ. Elle correspond à la superposition de S et H. La température remonte de plus de 10° pendant ce dégagement de chaleur et la différence de température qui apparaît entre celle

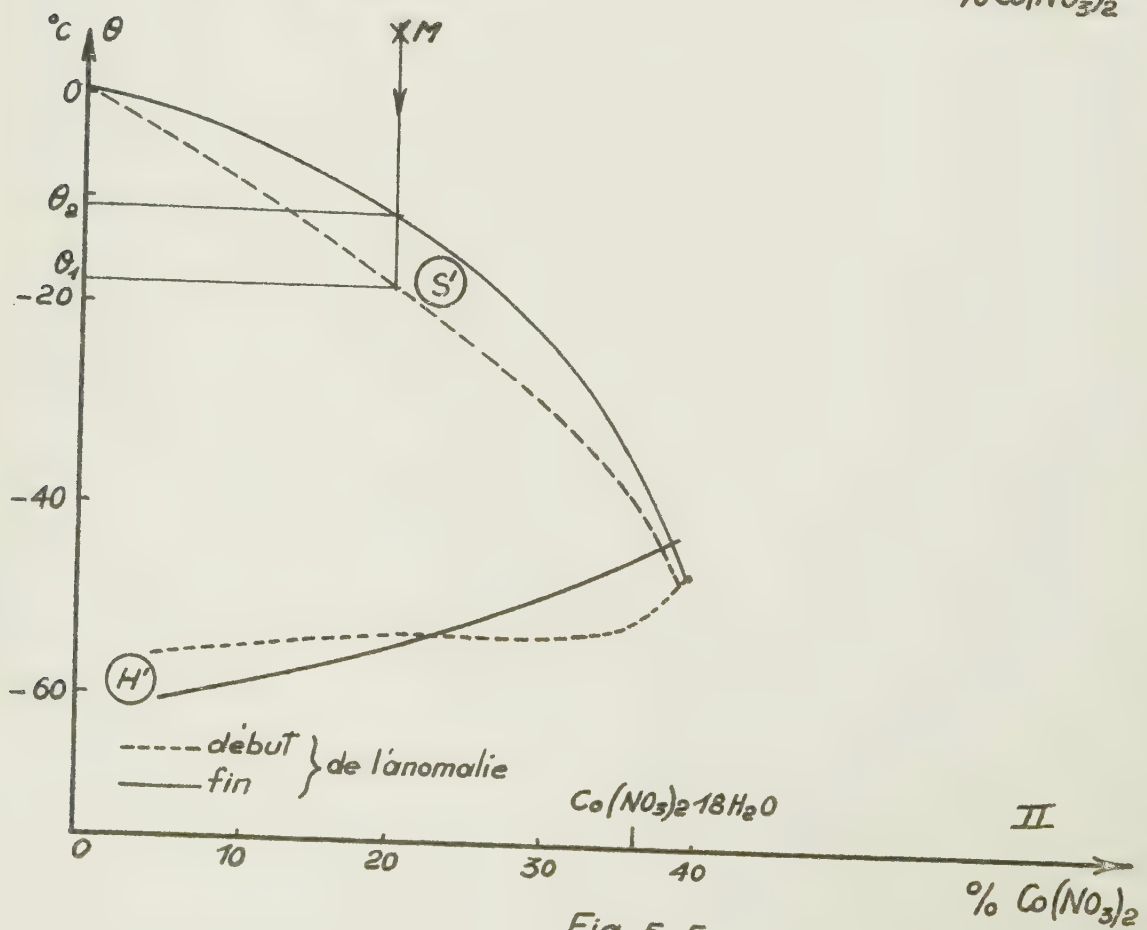
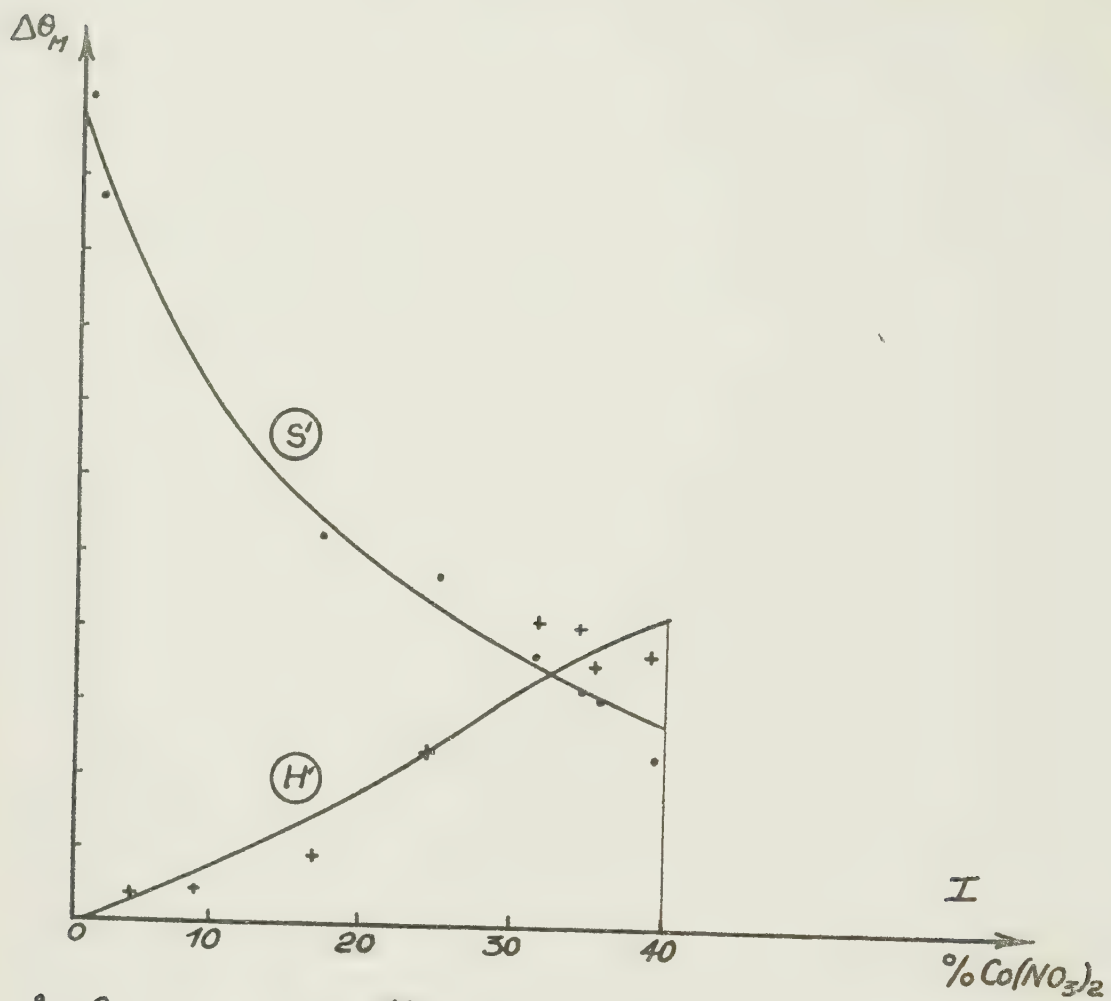


Fig. 5.5

de l'échantillon et celle de la substance de référence peut atteindre 17° .

§ 4. Anomalie S' et H' .($x > 10$).

A partir de $x = 10$, on observe de nouveau 2 anomalies distinctes. Elles sont notées S' et H' ; pour $x = 10$ (38,8 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) S' a lieu de -48 à -47°C et H' de -49 à -43°C .

Les 2 courbes de la figure 5.5 représentent respectivement l'amplitude maximale $\Delta\theta_m$ de ces 2 anomalies et les intervalles de température pour lesquels on les observe, en fonction de la composition de la solution : % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ est le poids, en grammes, de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ pour 100 grammes de solution.

On remarquera pour S' , que la courbe qui représente la température de l'échantillon à la fin de l'anomalie (tracé continu), est toujours située au-dessus de celle qui correspond au début de cette anomalie.

Ainsi, la solution dont la composition est représentée par l'abscisse du point M peut être refroidie jusqu'à la température θ_1 sans que l'on observe d'anomalie thermique. A cette température θ_1 se produit alors un fort dégagement de chaleur et la température de l'échantillon remonte rapidement jusqu'à θ_2 , puis se stabilise à cette valeur jusqu'à la fin du dégagement de chaleur.

La courbe qui représente θ_2 en fonction de la composition, est très voisine de la branche de glace du diagramme de solubilité établie à partir des résultats obtenus par températures croissantes. La figure 5.12 illustrera la comparaison de ces courbes.

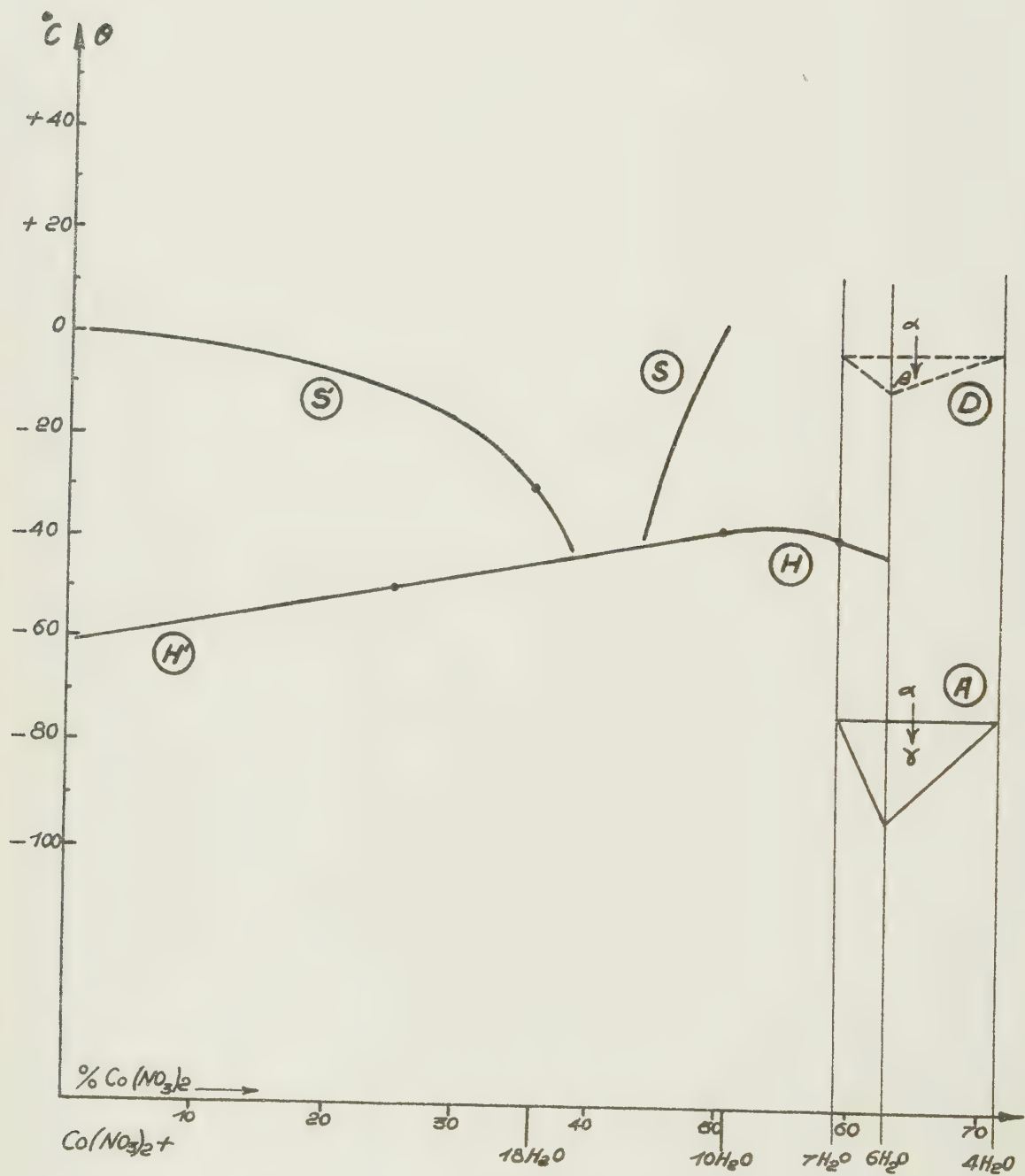


Fig. 5.6

§ 5. Remarques sur ces résultats.

La figure 5.6 rassemble, sur un même graphique, en fonction de la composition des solutions, les températures pour lesquelles on observe les différentes anomalies S, H, S' et H'. Cependant, ces températures, qui correspondent le plus souvent à la cessation d'un état métastable, ne sont pas des températures caractéristiques des équilibres liquide-solide. Les températures véritables de ces équilibres ne seront obtenues que sur les courbes d'échauffement.

On a également représenté, sur cette même figure, les transformations caractéristiques de l'hexahydrate au refroidissement, c'est-à-dire, suivant le type de cycle, soit l'anomalie A, transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à -75°C pour un cycle normal ou rapide, soit l'anomalie D, transformation $\alpha \rightarrow \beta$ vers 0°C , pour un cycle lent.

¶ 5.4. Courbes obtenues par températures croissantes, au cours d'un premier cycle thermique.

§ I. Anomalie C.

L'évolution de cette anomalie thermique caractéristique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'hexahydrate a été étudiée au ¶ 4.2 § 2, pour des échantillons prélevés en cours de déshydratation et représentée figure 4.4. Lorsqu'on augmente la teneur en eau, à partir du sel hexahydraté, l'amplitude de cette anomalie croît légèrement au début de l'addition d'eau. Elle atteint sa valeur maximale pour une addition de 0,2 à 0,3 molécule, et c'est également pour cette valeur de l'hydratation que l'étalement en température est le plus réduit. Pour une plus grande quantité d'eau ajoutée, l'amplitude décroît lorsque x croît et elle n'est plus décelable pour x

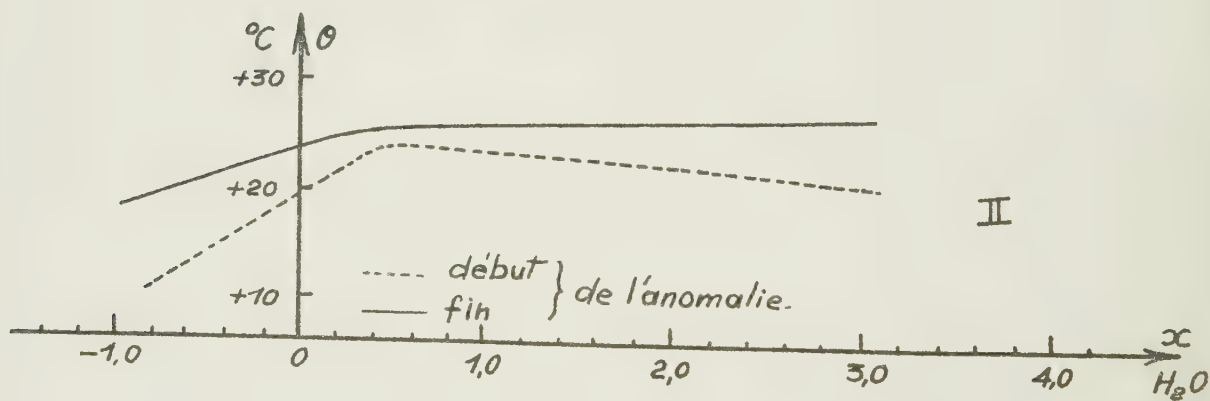
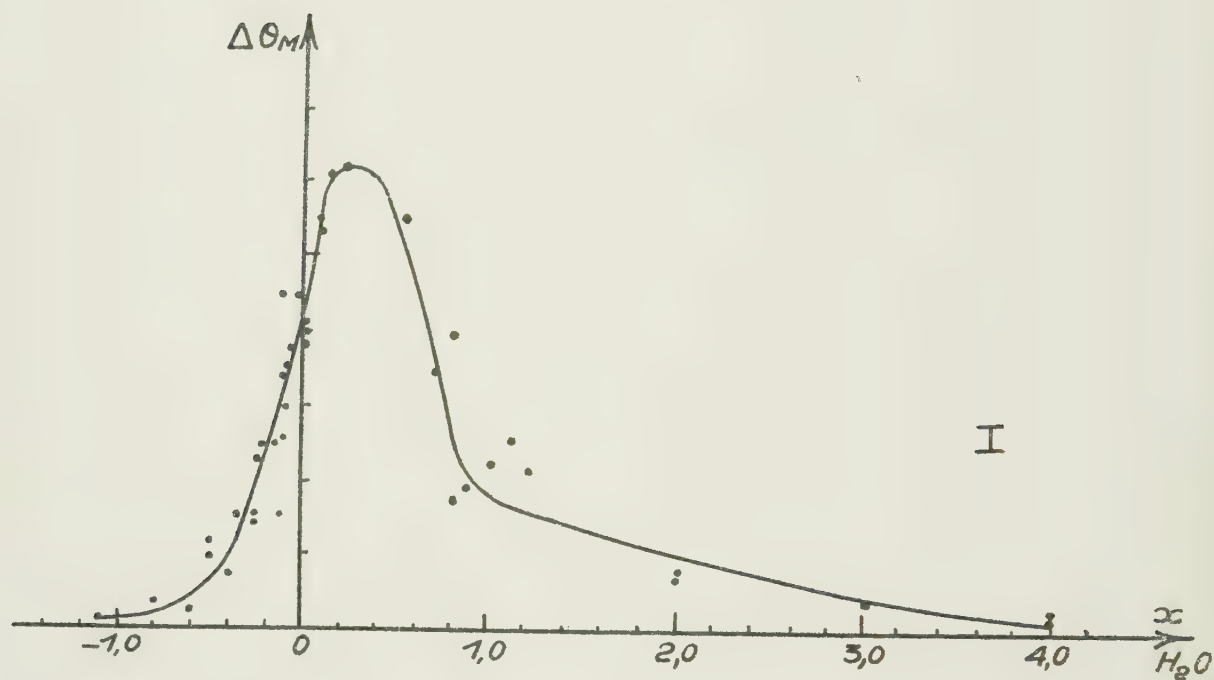


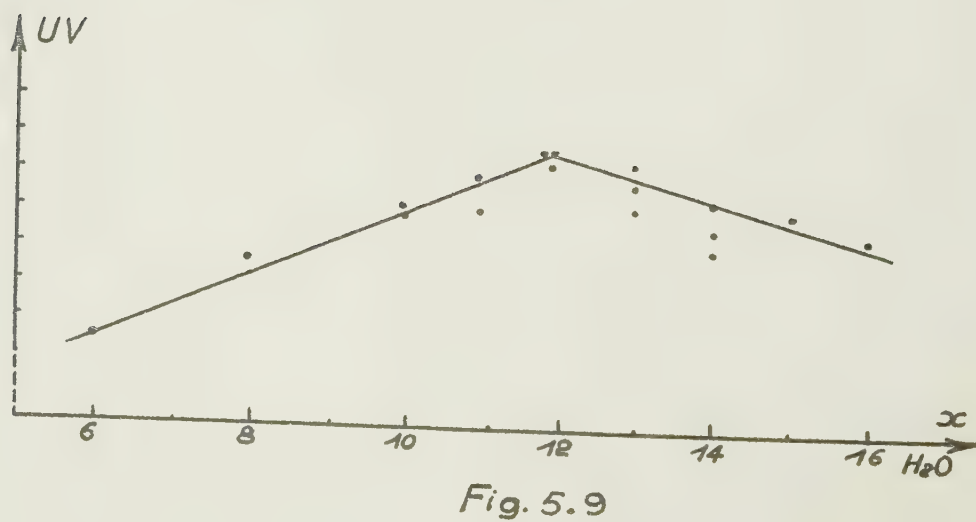
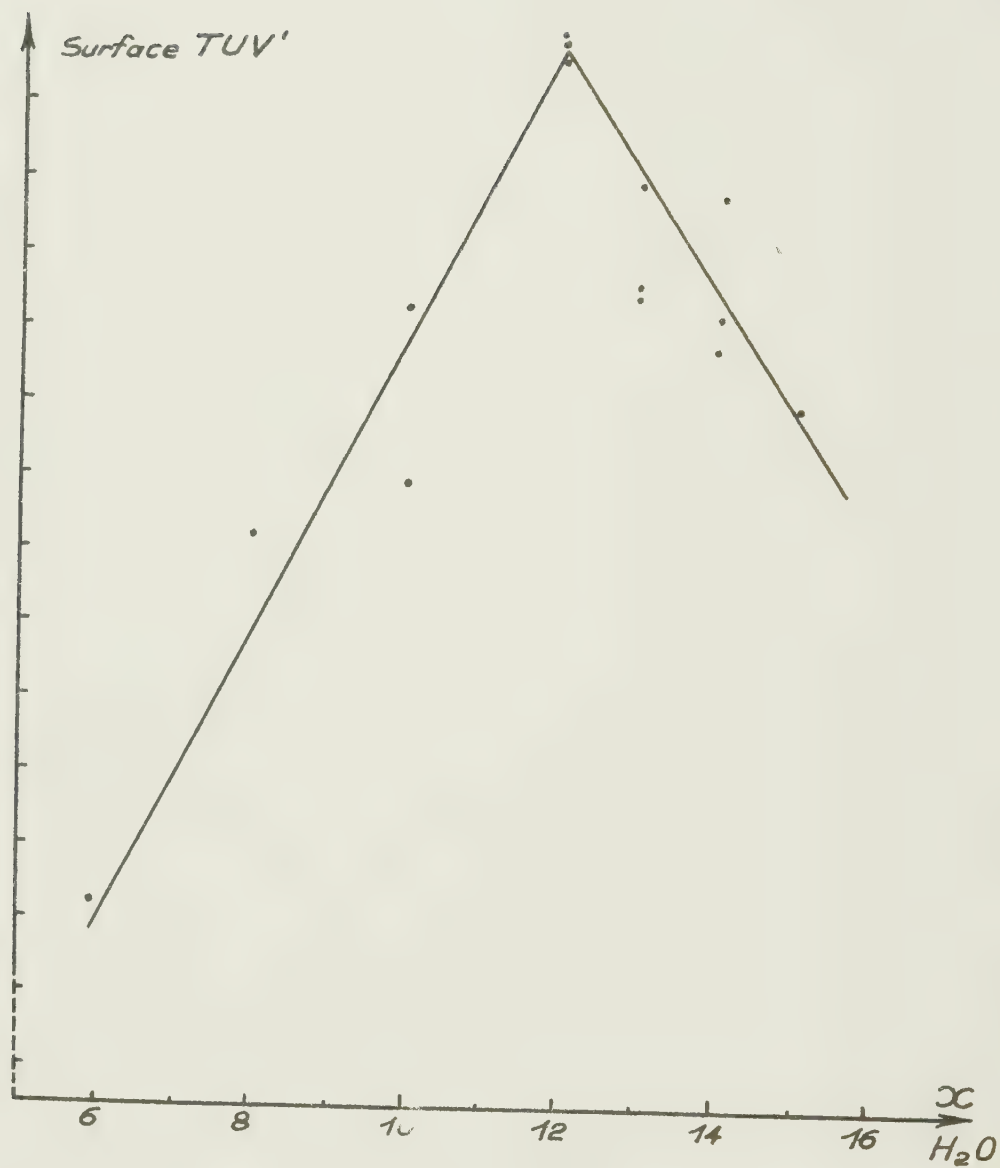
Fig. 5.7

légèrement supérieur à 4. Les 2 courbes de la figure 5.7 représentent respectivement, en fonction de x , l'amplitude maximale de cette anomalie et les températures extrêmes entre lesquelles elle se produit, de part et d'autre de la composition de l'hexahydrate.

On notera que le maximum ne correspond pas à la composition de l'hexahydrate. On pourrait évidemment penser que le fait d'augmenter la teneur en eau, rende douteuse la comparaison des résultats d'analyse thermique différentielle pour des échantillons de composition différente, ce qui pourrait alors expliquer le déplacement du maximum. Cependant, pour les autres anomalies, les mêmes conditions expérimentales ne semblent pas provoquer de tels déplacements.

§ 2. Anomalie G.

Le changement de pente observé vers -50°C , dès le début de l'addition d'eau et qui s'accroît avec l'addition de quantités plus importantes (figure 5.2) doit correspondre à une nouvelle anomalie pour laquelle on note, de plus, un étalement en température assez important. Des mesures de variations de volume permettraient de préciser sa nature. On est tenté de la comparer à l'effet exothermique déjà observé à cette température (et noté G), au cours de cycles incomplets (Cf Π 3.3 § 6), lorsqu'aucune des contractions A ou D ne se produit. Un effet apparemment semblable, et également noté G, est observé pour des échantillons de nitrate de zinc en cours de déshydratation (Cf Π 4.6. § 2). Dans ce cas, la contraction observée en G complète celle qui ne s'est produite que partiellement en D. Seule, dans le cas présent, l'observation d'une contraction pourrait confirmer cette hypothèse, mais celle-ci n'a pas été possible (Cf pièce annexe N° 5).



L'évolution de G au début de l'addition d'eau est représentée figure 5.2. Il diminue ensuite lorsque x croît au-delà de 1 et a complètement disparu pour x supérieur à 4. Sa disparition a lieu à peu près en même temps que celle de C.

§ 3. Anomalie E.

L'existence de cette absorption de chaleur dès le début de l'addition d'eau, pour un cycle normal, a seulement été déduite d'une comparaison avec les résultats relatifs aux nitrates de zinc et de nickel (Cf ¶ 5.1). C'est pour $x > 0,5$ qu'elle devient assez importante, à -31°C , pour être nettement distincte du dégagement de chaleur B qui se produit de -34 à -31°C et qui lui, diminue d'importance lorsque x augmente (figure 5.2). La température de E reste rigoureusement constante, pour toutes les valeurs de x. Cette stabilisation de la température correspond à l'apparition d'une nouvelle phase.

On a construit, pour cette anomalie, le graphique de Tammann (Cf ¶ 5.2 § 2) en portant, en fonction de la composition, la surface du triangle TUV' (figure 5.8) ou la longueur du palier d'invariance (figure 5.9). Ces deux figures, représentées pour $6 \leq x \leq 16$ permettent de situer, sans ambiguïté, l'abscisse du maximum à $x = 12$. La composition de la phase solide (eutectique) dont la fusion provoque cette anomalie E, peut donc s'écrire $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, ce qui correspond à 36,1 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

§ 4. Anomalie F. ($x < 12$).

Les 2 courbes de la figure 5.10 représentent respectivement, en fonction de x, la variation de l'amplitude maximale $\Delta\theta_m$ de l'anomalie F et les intervalles de température pour lesquels elle est observée. Lorsque x augmente au-delà

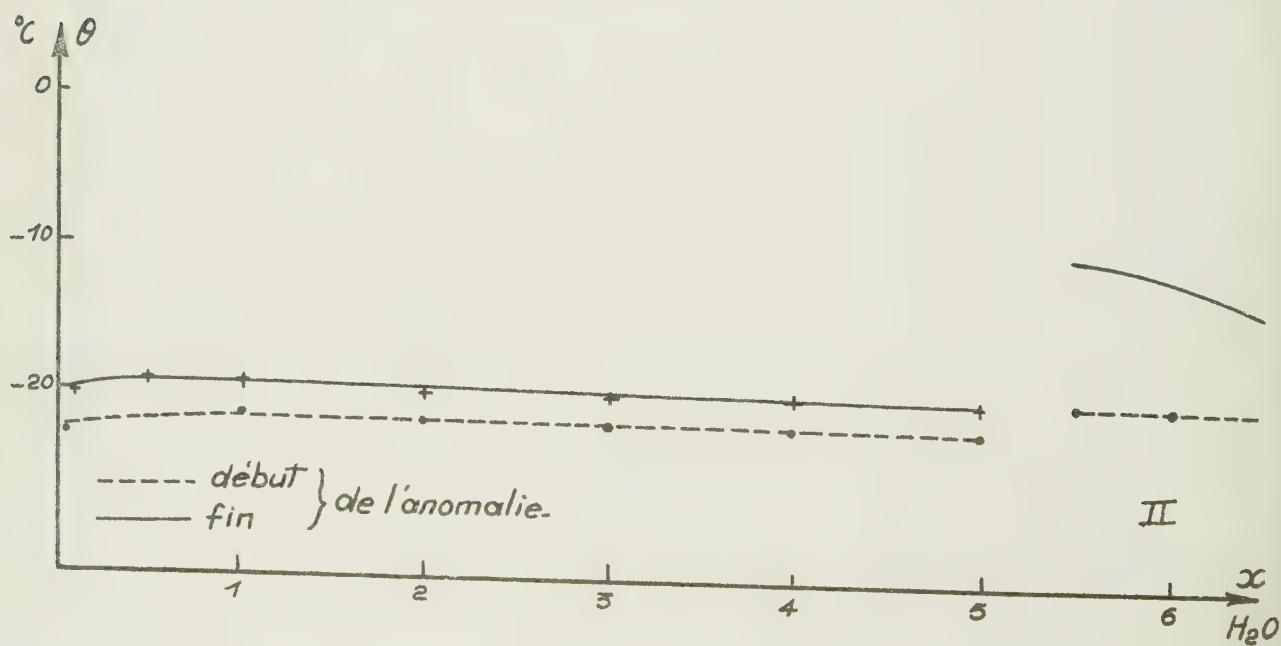
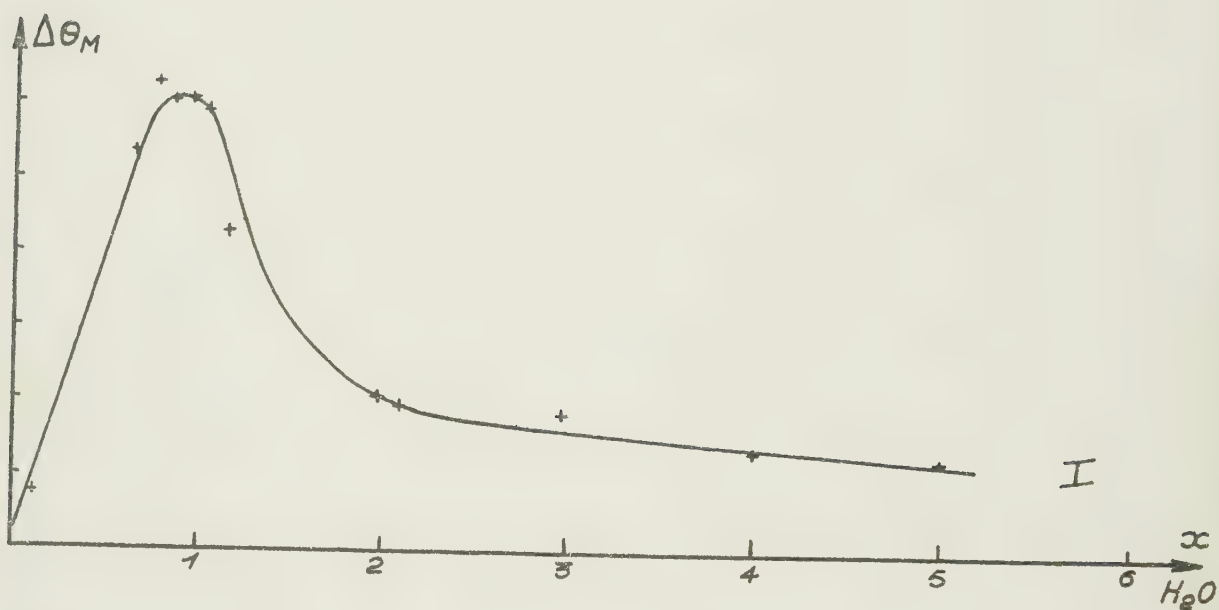


Fig. 5.10

de 5, on note une modification de l'aspect de cette anomalie: son amplitude continue de décroître et devient plus difficilement "mesurable", mais son étalement en température augmente de façon importante. Pour $x = 8$, elle ne se traduit plus que par une irrégularité de $\Delta\theta$ qui se termine vers -15°C . Pour $x = 12$, F n'existe plus.

On a déjà signalé que pour $1 \leq x \leq 4$, le produit initial est formé d'un mélange non homogène (solide + liquide) à la température ordinaire. Malgré la réserve que cette remarque impose à l'interprétation des courbes d'analyse thermique différentielle, la valeur de $\Delta\theta_m$ passe par un maximum pour $x = 1$, pour les résultats obtenus au cours d'un premier cycle et représentés figure 5.10. C'est pour $2 < x < 4$ que la non homogénéité de l'échantillon rend plus délicate la comparaison des courbes expérimentales : par exemple, la tendance qu'a la partie solide à se déposer au fond du calorimètre rend ici très importante, la position des soudures des thermocouples.

§ 5. Anomalie F'. ($x > 12$).

Pour $x = 12$, une seule anomalie thermique existe sur les courbes d'échauffement, c'est celle désignée par E. Elle atteint pour cette composition, son amplitude maximale.

Lorsque x augmente au-delà de 12, (la concentration en $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ diminue) on observe de nouveau, après E, une deuxième anomalie thermique. Elle est désignée par F'. Son importance augmente alors avec la dilution et sa température, d'abord très voisine de celle de E, varie également avec la dilution, en se rapprochant de 0°C .

Les courbes de la figure 5.3 ont donné 2 exemples de l'importance relative des anomalies E et F', pour $x = 15$ et pour $x = 24$.

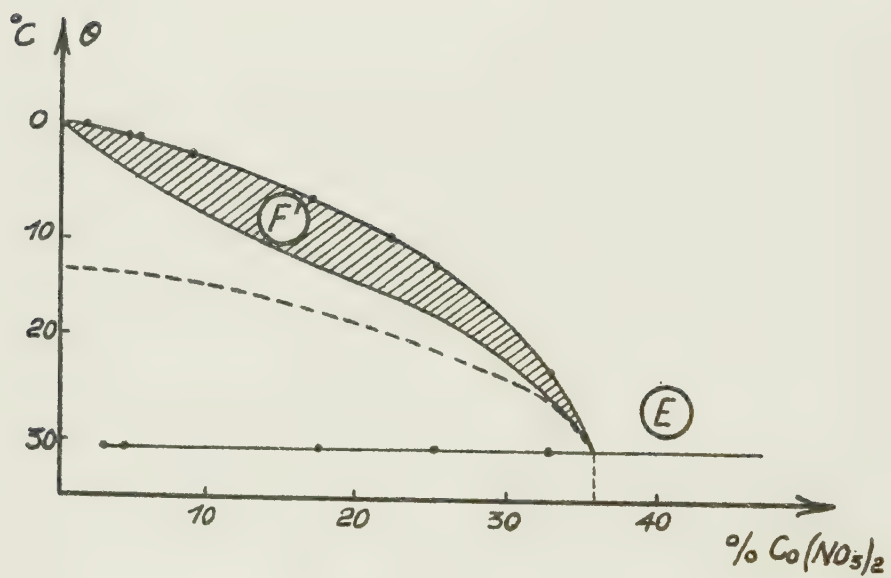


Fig. 5.11

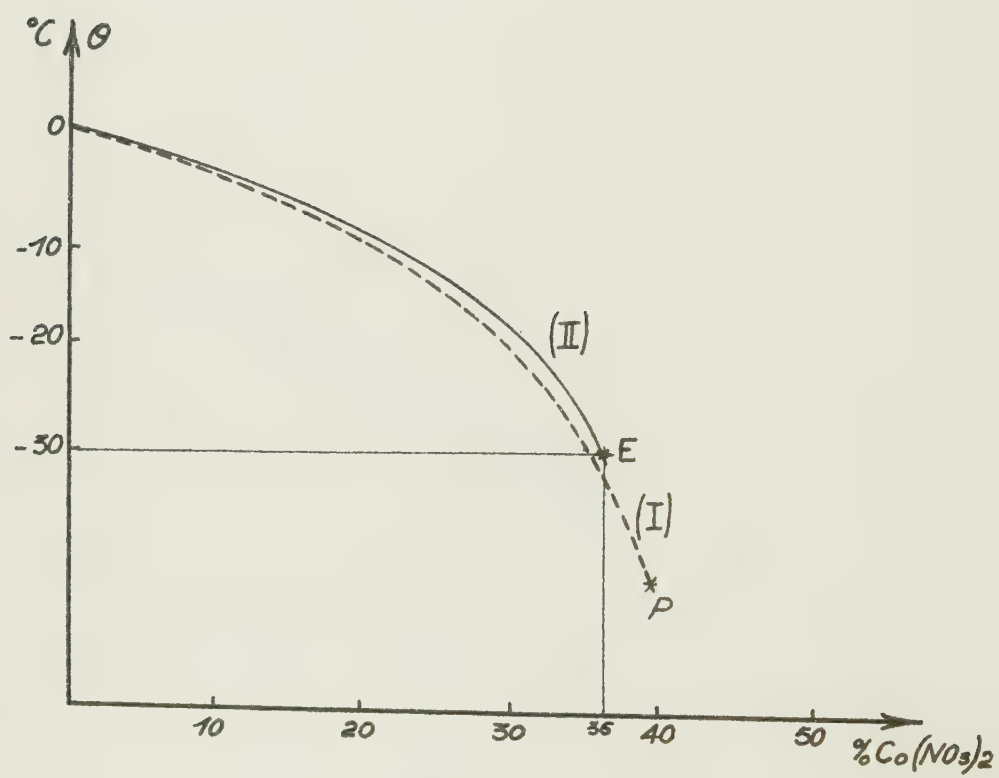


Fig. 5.12

La figure 5.II représente, en fonction de la concentration, l'intervalle de température pour lequel on observe l'anomalie F'. La première courbe (tracé discontinu) limite à sa partie inférieure, un domaine de température pour lequel on observe déjà une très légère augmentation de $\Delta\theta$, mais cette augmentation reste toutefois peu importante. Le véritable intervalle de température pour lequel l'effet thermique devient notable est représenté par la région hachurée. Cette anomalie F', qui est toujours étalée sur plusieurs degrés, ne s'accompagne jamais, comme E, d'une stabilisation de température.

§ 6. Comparaison des anomalies F' et S'.

La figure 5.I2 permet de comparer sur un même graphique, en fonction de la composition de la solution, la température des échantillons à la fin des 2 accidents F' et S'.

(I) reproduit celle des courbes de la figure 5.5. qui représente la température à laquelle se fixe l'échantillon après l'élévation de température de plusieurs degrés qui suit la fin de la surfusion. Le repérage de cette température est limité, vers les fortes valeurs de la concentration, au moment où les 2 anomalies S et H sont confondues (Point P, figure 5.I2).

(II) représente la température de la fin de l'anomalie F', qui est la température de fusion de la phase solide résiduelle après fusion de l'eutectique. Cette courbe est naturellement limitée au point E (-31°C ; 36,1 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

§ 7. Autres effets thermiques.

a) Sur certaines courbes enregistrées par températures croissantes, une anomalie thermique beaucoup moins importante que les précédentes existe, de -35 à -33°C . Elle est

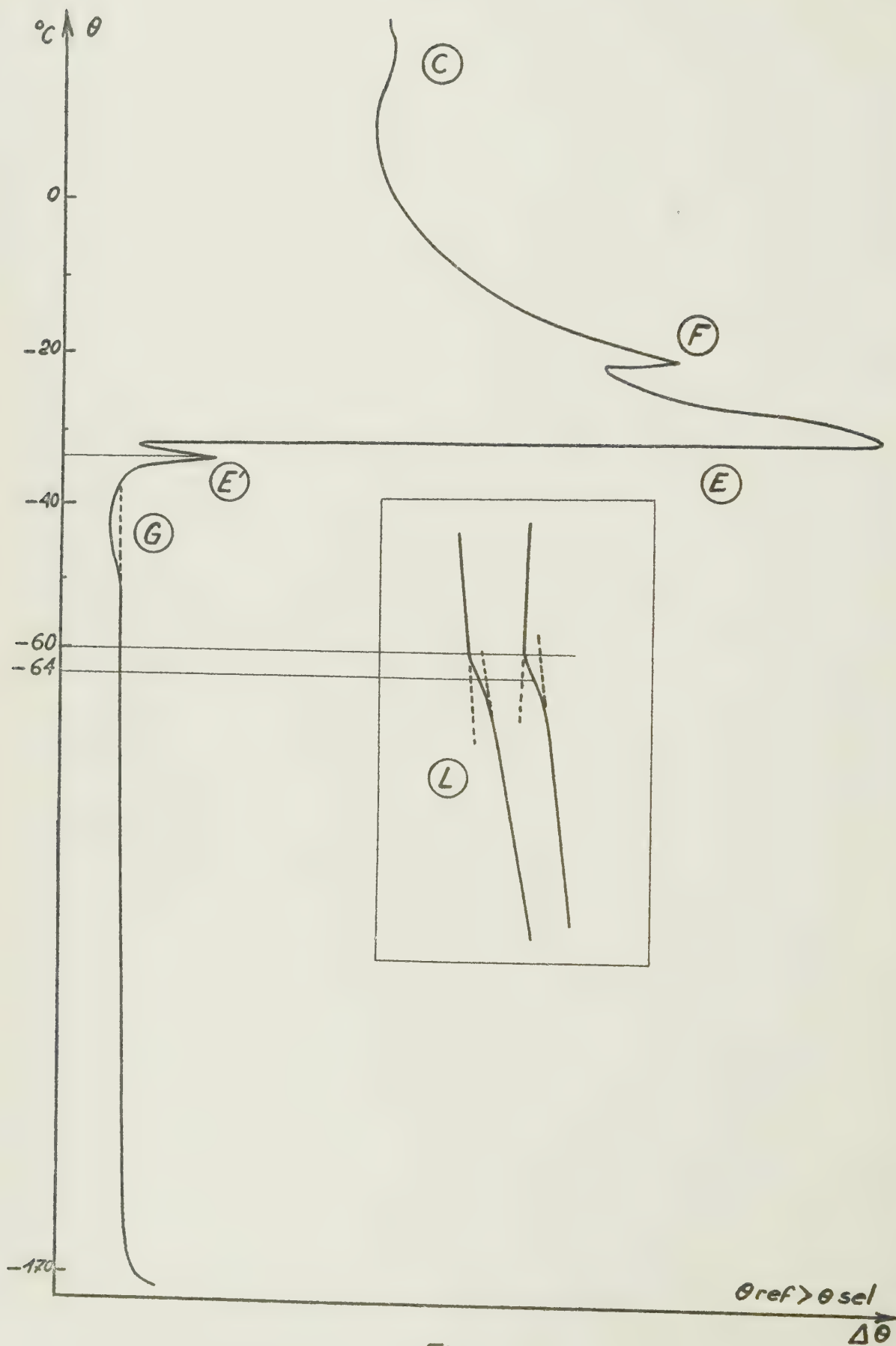


Fig. 5.13

le plus souvent observée pour x compris entre 3 et 6, mais son amplitude n'est jamais très importante. La figure 5.13, qui reproduit une courbe $\Delta\theta = f(\theta)$ à l'échauffement, pour $x = 4$, sur laquelle cette anomalie désignée par E' est visible, permet de comparer son importance à celle des anomalies E et F.

Cette anomalie E' semble tout d'abord correspondre à une absorption de chaleur par l'échantillon à -34°C , mais tout se passe, en analyse thermique différentielle, comme si ce premier accident était immédiatement suivi d'un brusque dégagement de chaleur : on observe, en effet, une rapide diminution de $\Delta\theta$, tandis que la température s'élève presque instantanément de -33 à -31°C . Elle se stabilise ensuite à cette température de -31°C pendant toute la durée de l'anomalie E.

b) Une autre anomalie thermique, d'aspect différent, existe parfois, au réchauffement, entre -70 et -60°C , mais sur une partie des courbes seulement. Ainsi, pour une série de 18 expériences (pour $6 \leq x \leq 15$), elle n'existe que pour 5 d'entre elles et pour 4 courbes correspondant à une même valeur de x ($x = 12$) elle n'existe que sur une seule. Cependant, on la retrouve de nouveau, toujours entre -70 et -60°C , sur la plupart des courbes correspondant à des concentrations faibles, 2 à 5 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Cette anomalie qui se traduit, sur les courbes $\Delta\theta = f(\theta)$, par un point d'inflexion séparant 2 parties rectilignes (elle est notée L sur les portions de courbe reproduites figure 5.13), semble correspondre davantage à une brusque variation de chaleur massique plutôt qu'à un phénomène faisant intervenir une chaleur latente.

Ces résultats pourraient être rapprochés de ceux

obtenus par Vuillard (59), dans une étude sur les transformations vitreuses des solutions. Cependant, les résultats obtenus ici, sont trop fragmentaires pour permettre de se prononcer sur la nature exacte de cette anomalie.

¶ 5.5. Diagramme d'équilibre liquide-solide pour un premier cycle thermique.

§ I. Courbe de solubilité.

Le dosage de la phase liquide en équilibre avec la phase solide à différentes températures a été effectuée à partir de l'observation du palier du tétrahydrate, pour des échantillons placés au dessiccateur à la température ordinaire (Cf ¶ 2.6, § 4).

Chaque solution est d'abord refroidie jusqu'à la température de l'azote liquide, puis réchauffée jusqu'à la température θ choisie pour le dosage ($-31^{\circ}\text{C} \leq \theta \leq +20^{\circ}\text{C}$). Le mélange solide plus liquide est maintenu plusieurs heures à cette température θ , puis, on prélève, pour déterminer sa composition, une partie de la phase liquide, tout en s'efforçant de modifier le moins possible l'équilibre de température. L'échantillon ainsi prélevé est ramené à la température ordinaire avant d'être placé dans le dessiccateur.

C'est la composition de cette phase liquide qui est représentée, en fonction de la température, figure 5.14. La dispersion des points expérimentaux est importante, en particulier pour les températures comprises entre -20 et -30°C . Ceci peut provenir, en partie, d'une stabilisation insuffisante de la température et surtout de la difficulté rencontrée pour prélever, à ces températures, la phase liquide en équilibre avec la phase solide, sans perturber cet équilibre.

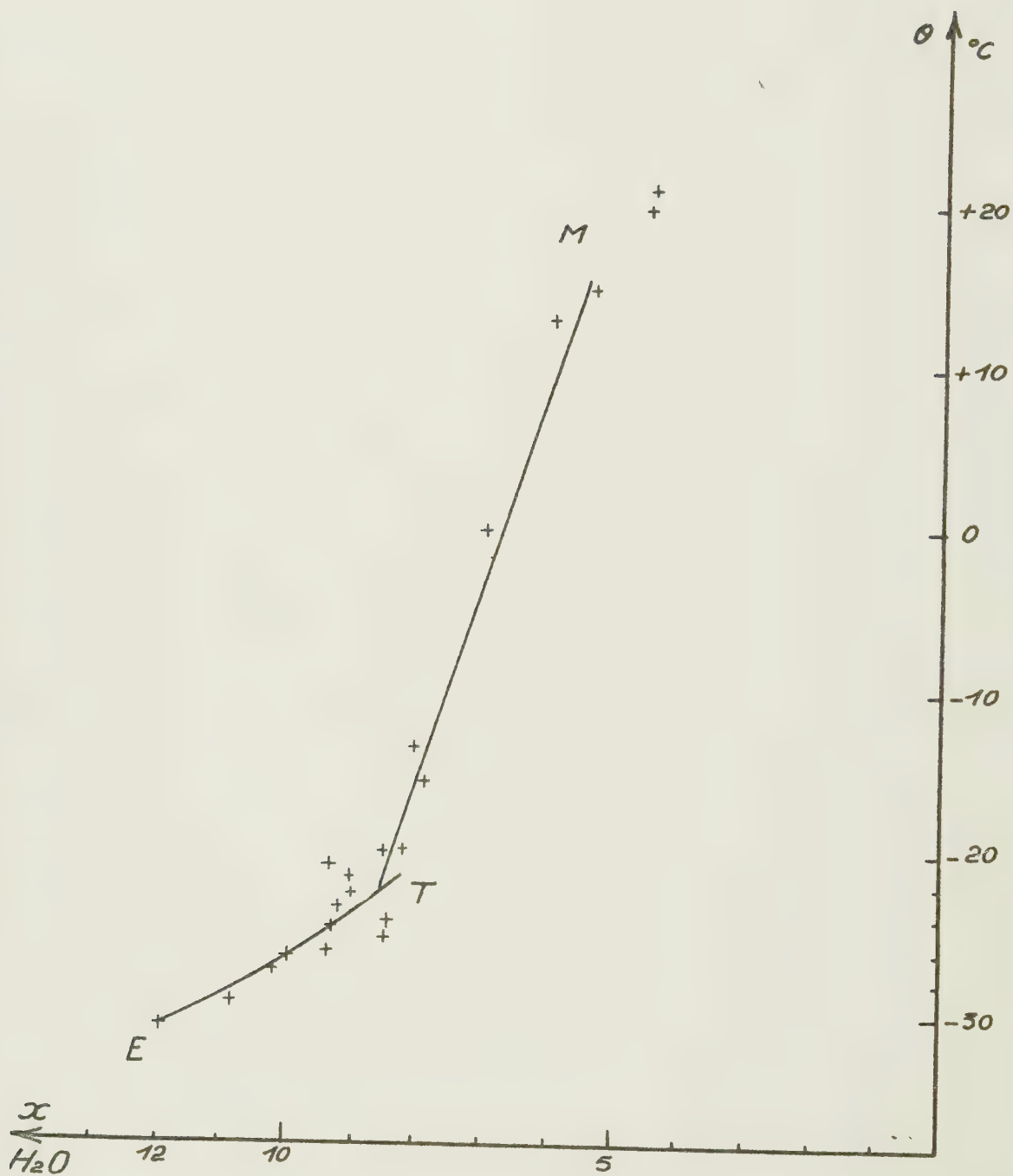


Fig. 5.14

Les résultats de cette seule méthode ne permettent pas de situer avec précision la position du point de transition. La connaissance du point E (et ultérieurement du point E') dont les coordonnées sont déterminées par analyse thermique différentielle, permettront de préciser le tracé de cette courbe d'équilibre liquide-solide.

Le segment MT de ce diagramme, construit pour des solutions préalablement refroidies jusqu'à -175°C , correspond à la courbe d'équilibre eau-nitrate de cobalt hexahydraté forme β . On ne peut donc pas extrapoler cette courbe au-delà du point M, puisque au-dessus de $+20^{\circ}\text{C}$, la forme stable du nitrate de cobalt hexahydraté n'est plus la forme β , mais la forme α .

Pour déterminer, de part et d'autre de $+20^{\circ}\text{C}$, les courbes de solubilité des 2 formes α et β , il faudrait probablement envisager des méthodes de dosage plus précises que celles utilisées jusqu'ici, en dosant, par exemple, l'eau par la méthode de Fischer (63) qui doit permettre d'atteindre une précision de 0,5 %, ou en complétant le dosage de l'eau par celui de l'azote pour lequel on peut employer la méthode Dewarda (64).

§ 2. Remarques sur les résultats obtenus par températures croissantes.

Les résultats obtenus au réchauffement, au cours d'un seul cycle thermique, ont permis de construire un premier diagramme des équilibres liquide-solide, représenté figure 5.15. L'examen de ce diagramme impose plusieurs remarques :

a) Pour l'anomalie F, qui correspond à une transition entre l'hexahydrate et un hydrate supérieur, on a construit le

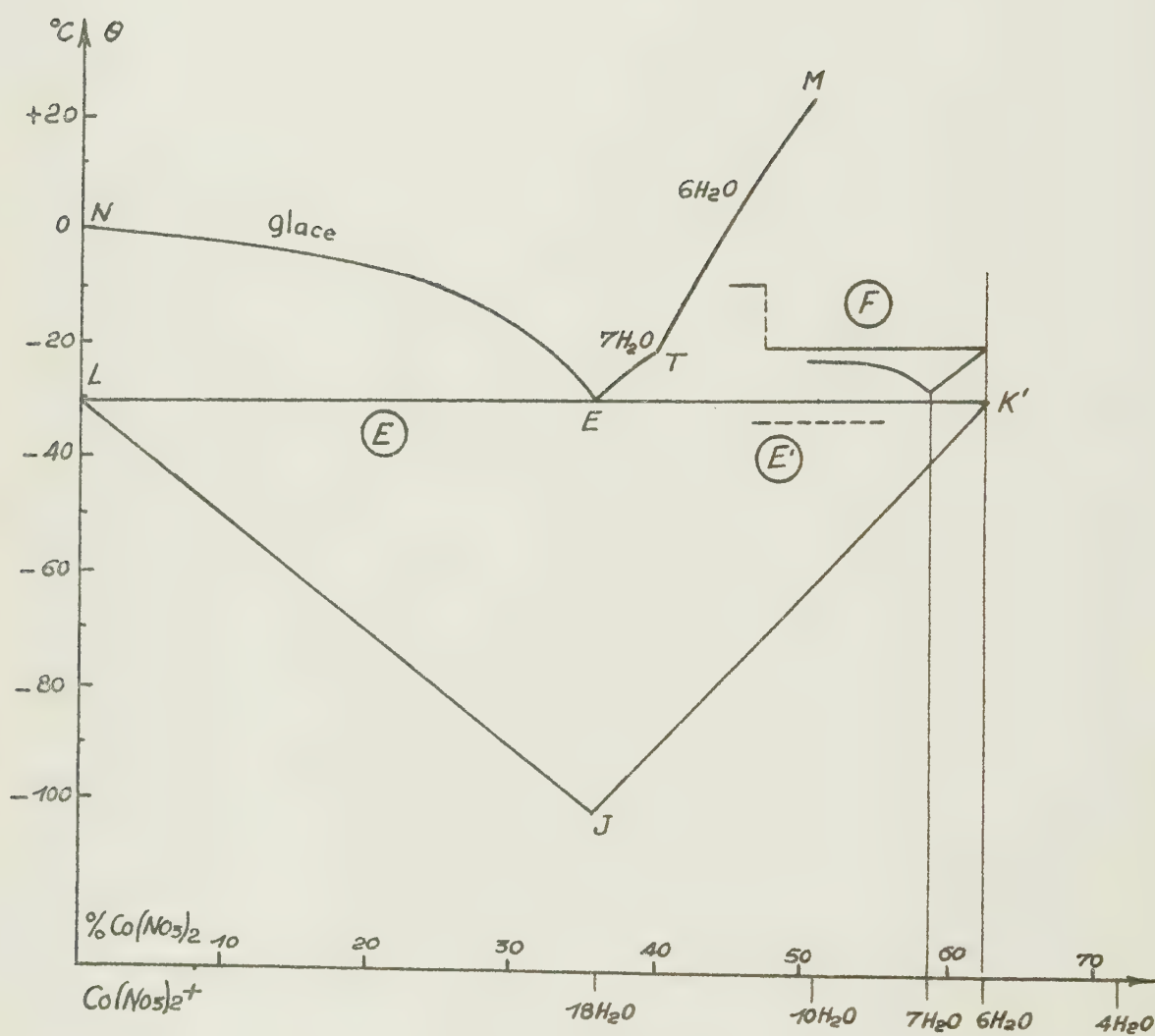


Fig. 5.15

graphique de Tamman qui doit permettre de déterminer la composition de cet hydrate. C'est la courbe déjà représentée figure 5.10 sur laquelle l'amplitude de cette anomalie est maximale pour $x = 1$, ce qui correspond à un heptahydrate. Cependant, le graphique ne se compose pas de 2 parties rectilignes.

Il faut aussi noter, pour cette anomalie F, le brusque déplacement de la température qui se produit au-delà de $x = 5$, soit 48 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

b) L'anomalie E correspond à la fusion de l'eutectique qui se forme entre la glace et l'hydrate dont la décomposition a lieu à -22°C (heptahydrate). L'amplitude de cette anomalie (maximale pour la composition de l'eutectique et nulle pour la composition des phases solides de l'équilibre invariant) devrait donc être nulle, d'une part pour la glace, d'autre part pour la composition correspondant à l'heptahydrate. On ne devrait donc pas l'observer pour les échantillons dont la composition est comprise entre celle de l'hexahydrate et celle de l'heptahydrate ($0 \leq x \leq 1$).

c) On ne peut pas identifier, pour un premier cycle, l'anomalie qui se manifeste parfois à -34°C , mais qui n'existe pas sur toutes les courbes.

d) On a également observé que les 2 anomalies C et G de l'hexahydrate sont, en général, encore visibles pour $x = 4$. Ceci est normal pour C qui ne doit disparaître que pour la composition correspondant à la solution saturée à $+22^\circ\text{C}$, température de cette anomalie ($x \simeq 4,5$), tandis que l'anomalie G ne devrait plus être observée au-delà de $x = 1$. En effet, pour des échantillons correspondant à $x \geq 1$, à la température de l'anomalie G (-45°C), la phase solide devrait être composée seulement d'eutectique et d'heptahydrate.

Ces remarques semblent indiquer que les véritables équilibres liquide-solide n'ont pas été atteints au cours d'un premier cycle thermique tel qu'il a été effectué, c'est-à-dire avec un refroidissement de 1 à 2 degrés/minute (Cf Π 2.1, §5) surtout en l'absence d'agitation dans le calorimètre. C'est pour essayer de se rapprocher davantage des états d'équilibre que nous avons effectué, sur un même échantillon, plusieurs refroidissements et réchauffements successifs, mais sans cependant modifier le dispositif expérimental.

Π 5.6. Cycles successifs.

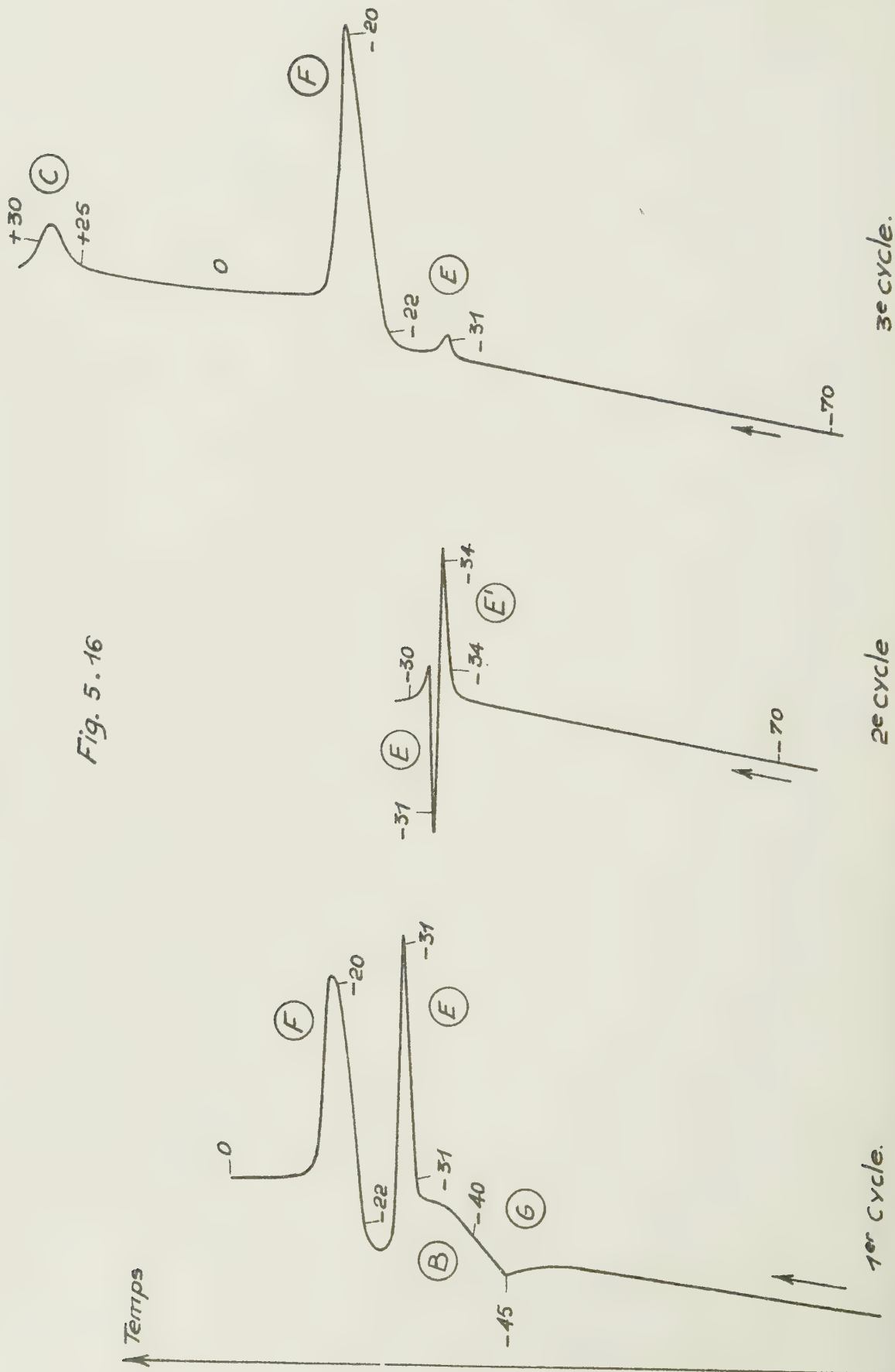
§ I. Conditions expérimentales.

La succession de plusieurs "cycles thermiques" complets ($+ 20^{\circ}\text{C} \searrow - 170^{\circ}\text{C} \nearrow + 28^{\circ}\text{C}$) identiques, sur un même échantillon, n'entraîne, en général pas de modifications notables des anomalies.

Nous avons alors soumis chacun des échantillons à 3 refroidissements et réchauffements successifs : le premier cycle a lieu normalement, mais le réchauffement est arrêté de façon à ce que la température n'atteigne pas $+ 20^{\circ}\text{C}$. De cette façon, le nitrate de cobalt hexahydraté reste sous forme β et on évite, pour le cycle suivant, les transformations $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \beta$ ou $\alpha \rightarrow \beta$ de la fraction de l'échantillon qui est sous forme d'hexahydrate. Au deuxième cycle, le réchauffement est arrêté dès la fin de l'anomalie E. On refroidit immédiatement pour que la température de l'échantillon n'atteigne pas la température de l'anomalie F. Au troisième cycle, le réchauffement est complet jusqu'à $+ 28^{\circ}\text{C}$.

On observe toujours au refroidissement, des phénomènes de sursaturation et de formation d'états métastables et

Fig. 5.16



les résultats nouveaux obtenus sont étudiés uniquement sur les courbes enregistrées par températures croissantes.

La succession des 2 cycles dans les conditions qui viennent d'être décrites n'a pas été effectuée pour $x > 6$. En effet, avec un chauffage à intensité constante produisant une élévation de température de l'ordre de 1 degré par minute, l'importance croissante de l'anomalie E lorsque x croît, rend de plus en plus difficile, au deuxième cycle, l'arrêt de l'élévation de température avant que la température de F ne soit atteinte si l'on coupe le chauffage seulement à la fin de l'anomalie E. Pour $x = 6$ par exemple, la température de l'échantillon reste stable à -31°C pendant plus de 10 minutes, tandis que la température extérieure continue de s'élever régulièrement. Aussi, dès la fin de cette fusion eutectique, on note une augmentation très rapide de la température de l'échantillon.

La figure 5.16 représente, pour $x = 1,2$, les courbes $\Delta\theta = f(t)$ obtenues, à l'échauffement, pour les 3 cycles.

§ 2. Anomalie E'.

Tandis qu'au premier cycle, cette anomalie E', à -34°C , ne semble avoir lieu que de façon accidentelle, on l'observe régulièrement, au deuxième cycle, sur toutes les courbes (rappelons cependant que cette observation est limitée à $0 \leq x \leq 6$). Comme au premier cycle lorsqu'elle se produit, l'absorption de chaleur observée à -34°C est immédiatement suivie d'un brusque dégagement de chaleur qui fait passer très rapidement la température de l'échantillon de -34 à -31°C . L'amplitude de ces 2 anomalies ne varie pas de façon régulière en fonction de la composition, ce qui ne permet pas d'en construire le graphique de Tammann.

Ce deuxième cycle fait intervenir les cristaux

d'hexahydrate seulement sous forme β . Il faut noter également qu'on a aussi observé la présence régulière de cette anomalie E', au cours d'un premier cycle, pour des cristaux préalablement maintenus plusieurs heures à une température de -10 à -20°C , c'est-à-dire amenés sous forme β .

§ 3. Anomalie E.

La figure 5.I7 représente, en fonction de x , l'amplitude maximale de l'anomalie E, pour le premier et pour le troisième cycle.

Au-delà de $x = 5$, la succession des cycles n'apporte pas de modifications notables à l'amplitude de cette anomalie. C'est pour les plus faibles valeurs de x que la différence entre le premier et le troisième cycle est la plus sensible; en particulier, cette anomalie n'existe plus, au troisième cycle, qu'au-delà de la composition correspondant à l'heptahydrate ($x \geq 1$).

§ 4. Anomalie F.

1. Pour $x \leq 5,5$ cette anomalie F se produit encore, de -22 à -20°C . Son amplitude, en fonction de x , est représentée figure 5.I8, pour un premier et pour un troisième cycle. Dans les 2 cas, cette amplitude est maximale pour $x = 1$. Lorsque x augmente au-delà de 1, la forme de la courbe obtenue au troisième cycle se rapproche de celle du graphique de Tammann habituel.

2. Pour $x > 5,5$ le déplacement de la température de cette anomalie, observé pour un premier cycle existe encore au troisième cycle, mais il est moins important. Par exemple, pour $x \simeq 6$, l'accident marquant la fin de l'anomalielie F a lieu, à -10°C au premier cycle et à -16° au troisième. Lorsque x augmente, cet accident devient de moins en

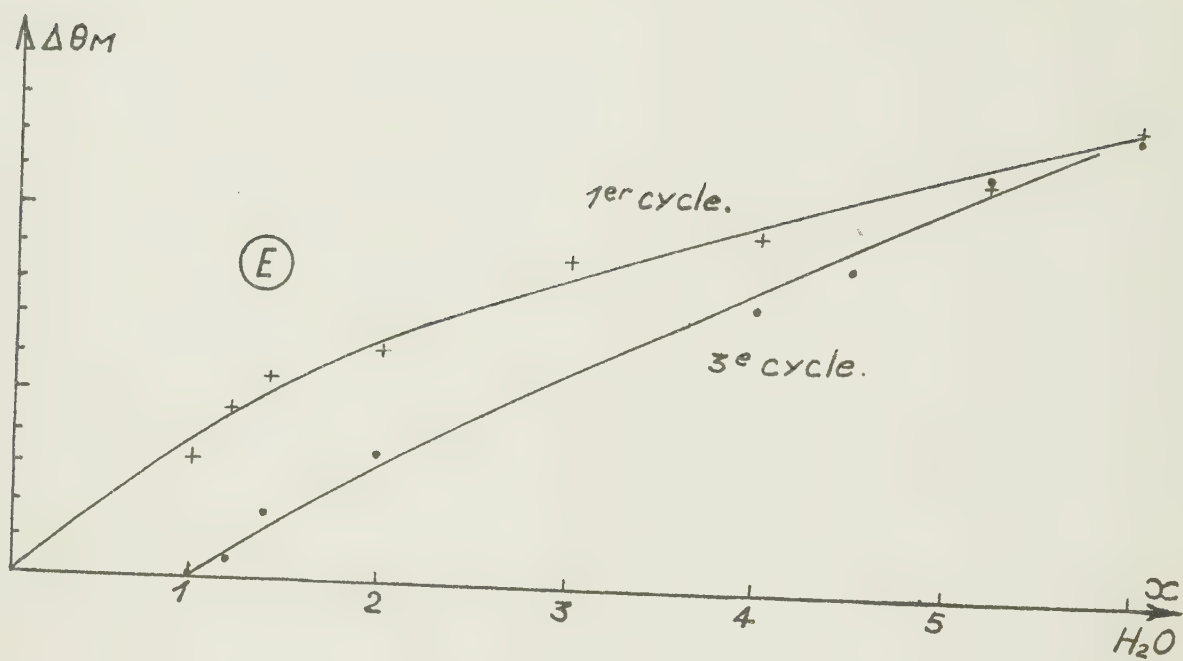


Fig. 5.17

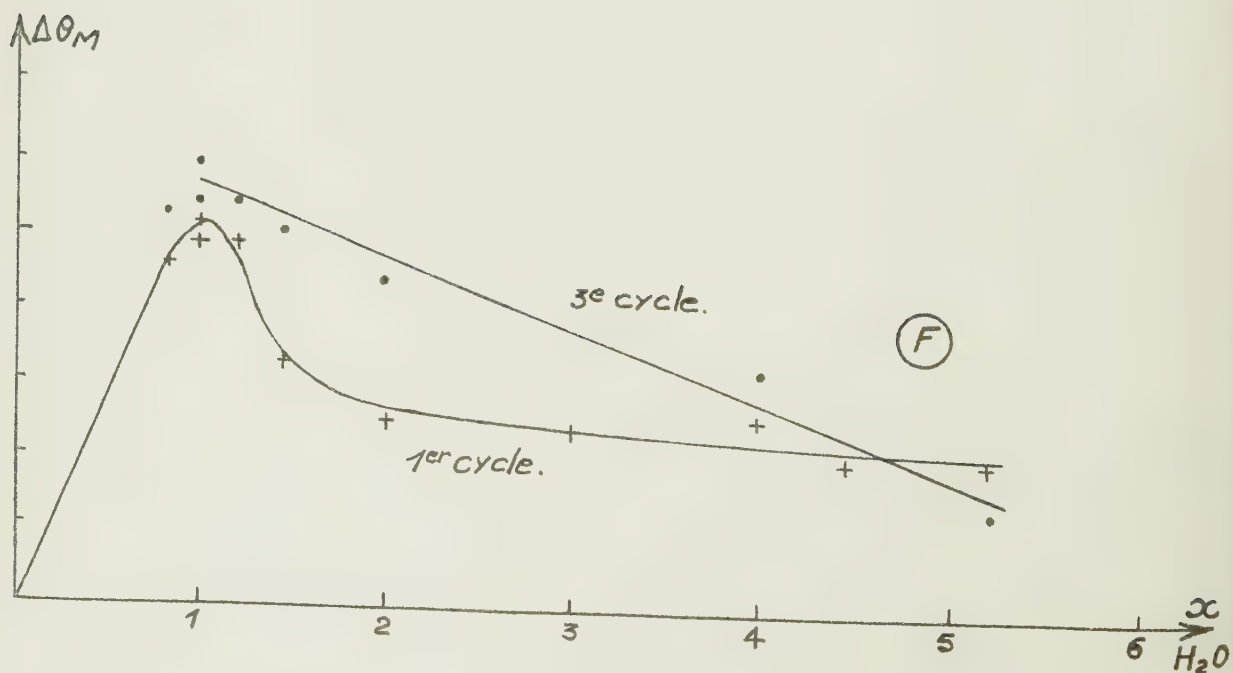


Fig. 5.18

moins visible, parce que la quantité de chaleur mise en jeu est effectivement plus faible lorsqu'on s'éloigne de la composition de la phase qui subit la transformation et aussi par suite de la plus grande rapidité de l'élévation de température qui suit la fin de l'anomalie E. (Cf § I).

§ 5. Anomalies observées au refroidissement.

Il faut noter que le dégagement de chaleur habituellement désigné par H, au premier cycle, est également observé au deuxième cycle avec à peu près la même importance qu'au premier. Il correspond, en effet, à la chaleur mise en jeu, à l'échauffement, à la fois en E (ou E') et en F.

Au troisième cycle, le dégagement de chaleur qui se produit est beaucoup plus faible que celui observé aux 2 cycles précédents, il est même inexistant pour $x < 1$. Il correspond à la formation de l'eutectique glace-heptahydrate dont la décomposition se traduit par l'anomalie E à l'échauffement (figure 5.I6).

II 5.7. Interprétation de ces résultats.

§ I. Anomalie F.

Le graphique de Tammann construit pour l'anomalie F, figure 5.I8, qui atteint son maximum pour $x = 1$, indique que le solide qui se décompose à la température de -22°C est un heptahydrate.

La disparition de l'anomalie E, au troisième cycle, pour $x \leq 1$, confirme ce résultat et permet d'attribuer la réaction endothermique de -31°C à la fusion de l'eutectique glace-heptahydrate.

Cependant, il faut remarquer que tous les travaux antérieurs effectués sur le système eau-nitrate de cobalt (7) (9), signalent au-dessous de $- 22^{\circ}\text{C}$, la formation d'un ennéahydrate et non celle d'un heptahydrate .

Par contre, le brusque déplacement de la température de cette anomalie, pour $x > 5,5$ ne paraît pas actuellement explicable.

§ 2. Eutectiques.

D'après les résultats expérimentaux qui viennent d'être décrits § I, l'anomalie E' paraît être liée à la forme β de l'hexahydrate. Il semble que l'on puisse l'attribuer à un eutectique métastable glace-hexahydrate β . Dans ce cas, le point E' du diagramme d'équilibre liquide-solide doit se situer à l'intersection des prolongements de la courbe de dépôt de glace (NE) et de la courbe de dépôt d'hexahydrate (MT), figure 5.I9.

On peut alors interpréter le brusque dégagement de chaleur habituellement observé au deuxième cycle, dès la fin de la fusion de cet eutectique métastable comme une solidification, dès $- 34^{\circ}\text{C}$, de la fraction de l'échantillon qui vient de se liquéfier à cette température. Les 2 constituants liquides en présence, nitrate de cobalt et eau, se solidifient alors sous forme d'heptahydrate et de glace. L'augmentation de l'importance de l'anomalie F, observée au troisième cycle, est due à la présence de l'heptahydrate supplémentaire formé à ce moment là.

C'est pendant cette solidification que la température de l'échantillon s'élève très rapidement de -34 à -31°C . L'absorption de chaleur observée ensuite à -31°C (anomalie E) est beaucoup plus faible au deuxième cycle qu'au premier, mais son importance exacte est assez difficile à déterminer ici par suite de la proximité, entre -34 et -30°C , de 3 réactions mettant en jeu des effets thermiques de signes contraires (figure 5.16). Dès ce deuxième cycle, il semble que E ait disparu pour $x \leq 1$.

Puisque le chauffage est interrompu dès la fin de ces 3 anomalies, sans que la température de décomposition de l'heptahydrate (-22°C) ne soit atteinte, l'échantillon est formé, au début du troisième cycle, d'une partie solide, l'heptahydrate, et si $x > 1$, d'une partie liquide, celle apparue à -31°C , lors de la fusion de l'eutectique glace-heptahydrate.

Dans ces conditions, au troisième cycle, l'importance des 2 anomalies E et F correspond aux quantités d'eutectique et d'heptahydrate que l'on peut théoriquement prévoir d'après la composition de l'échantillon initial, tandis que l'importance des anomalies obtenues au premier cycle ne correspondait pas aux états d'équilibre. Pour un échantillon de composition déterminée, les anomalies observées pour un premier cycle correspondent en quelque sorte, à la superposition des anomalies que l'on obtiendrait pour 2 échantillons partiels, l'un contenant plus, l'autre contenant moins d'eau que l'échantillon initial. Ainsi, pour $x = 1,2$ (résultats représentés figure 5.16) on observe, au premier cycle, d'une part, une anomalie E dont l'importance correspond à celle observée pour un échantillon plus hydraté que le sel étudié et, d'autre part, les anomalies caractéristiques de l'hexahydrate qui ne peuvent se produire, lorsque les états d'équilibre

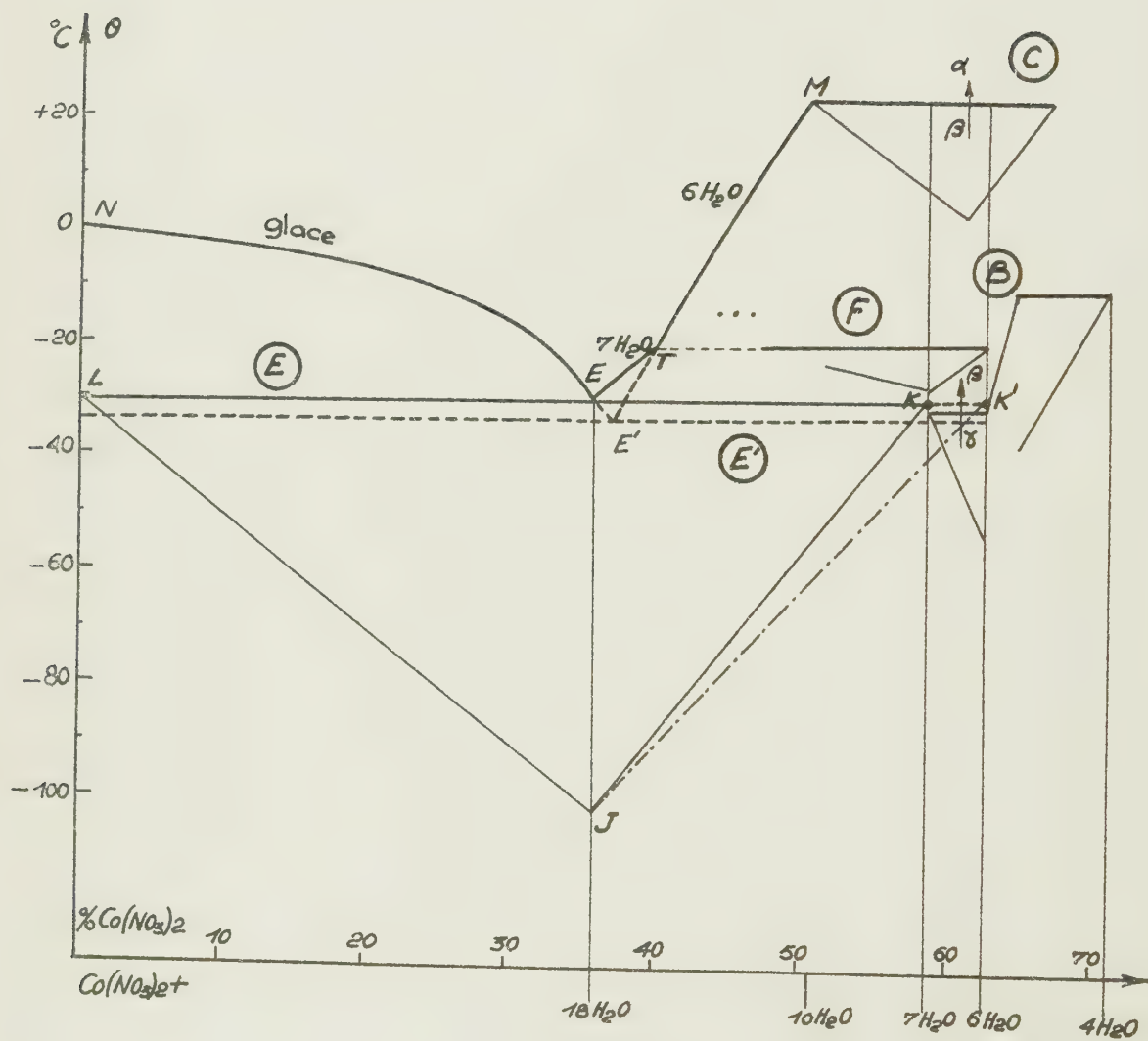


Fig. 5.19

sont atteints, que pour $x < 1$, échantillon moins hydraté que le sel étudié.

Il semble, de plus, que ce soit la formation, au deuxième cycle, de l'eutectique métastable glace-hexahydrate β qui ait permis d'atteindre les états d'équilibre au cycle suivant.

§ 3. Diagramme d'équilibre liquide-solide du système eau-nitrate de cobalt.

La figure 5.19 réunit tous les résultats expérimentaux relatifs au nitrate de cobalt et aux solutions de ce sel dans l'eau, que nous avons obtenus soit par mesures de solubilité, soit par analyse thermique différentielle à l'échauffement.

a) Le palier de -22°C est celui de la décomposition en hexahydrate et eau, d'un sel contenant plus d'eau que l'hexahydrate. C'est le graphique de Tammann de cette anomalie qui a montré que ce sel est un heptahydrate. Il faut cependant noter une modification anormale de ce palier lorsque la teneur en eau augmente au-delà de 11,5 molécules d'eau par molécule de sel anhydre ($x \geq 5,5$), dans ce cas, la température de la fin de cet accident est de l'ordre de -10 à -15°C .

b) Le palier de -31°C est celui de l'eutectique glace-heptahydrate. Le graphique de Tammann, de cet eutectique (LJK) a permis de déterminer sa composition : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, soit 36,1 % de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. JK' rappelle les résultats obtenus pour un premier cycle, alors que les états d'équilibre n'étaient pas atteints.

c) Le palier métastable de -34°C est probablement celui de l'eutectique glace-hexahydrate β .

d) La courbe de solubilité est composée des parties :

NE qui peut se prolonger jusqu'en E' et qui correspond au dépôt de glace.

ET qui correspond au dépôt d'heptahydrate.

MT qui peut également se prolonger jusqu'en E' et qui correspond au dépôt d'hexahydrate β . Cette courbe est limitée au point M puisqu'au-delà de $+ 22^{\circ}\text{C}$, le solide qui se dépose n'est plus l'hexahydrate β mais l'hexahydrate α .

On doit encore faire 2 remarques au sujet des transformations $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$, caractéristiques de l'hexahydrate, qui sont également représentées sur cette figure.

La température de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$, normalement située à $- 34^{\circ}\text{C}$ pour l'hexahydrate et pour les cristaux plus riches en eau, varie rapidement au début de la déshydratation de ce sel et elle se fixe ensuite entre $- 16$ et $- 9^{\circ}\text{C}$, pour les cristaux dont la composition est comprise entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

La deuxième remarque est relative au graphique de Tanmann de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$. En effet, le maximum de l'amplitude de cette anomalie, qui semble être caractéristique de l'hexahydrate, n'est pas observé pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, mais pour un sel un peu plus hydraté ($\approx 6,3 \text{ H}_2\text{O}$). Dans ce cas, il semble qu'il soit nécessaire de tenir compte, non seulement de l'amplitude maximale de l'anomalie thermique, mais aussi de son étalement en température pour caractériser la quantité de chaleur réellement mise en jeu pendant cette transformation.

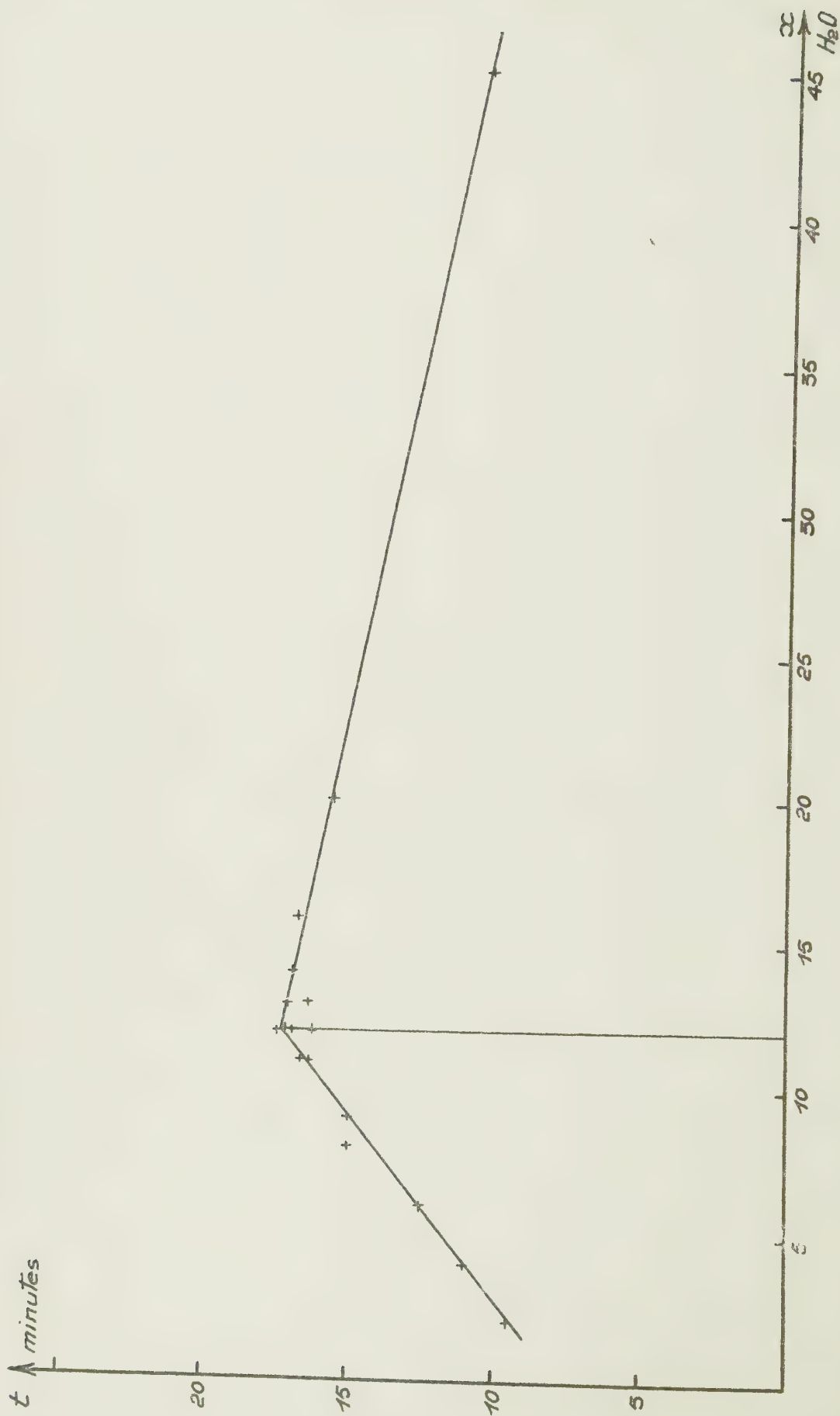


Fig. 5.20

Deuxième partie : NITRATE de NICKEL et NITRATE de ZINC

¶ 5.8. Conditions expérimentales.

L'étude des cristaux de nitrate de nickel et de nitrate de zinc, ainsi que celle des solutions de ces sels dans l'eau, a été effectuée, par analyse thermique différentielle, soit au cours d'un seul cycle thermique jusqu'à -175°C , soit au cours de 3 cycles successifs, dans les mêmes conditions que pour le nitrate de cobalt (Cf ¶ 5.6 § I), pour $x < 6$. Cependant, pour ces deux sels, les expériences ont été beaucoup moins nombreuses que celles pour le nitrate de cobalt.

Au refroidissement des solutions, on observe des phénomènes de sursaturation importants et nous envisagerons seulement ici les résultats obtenus au réchauffement.

Pour les deux sels, on note l'apparition et l'augmentation avec la quantité d'eau ajoutée, des 2 absorptions de chaleur notées E et F et, de plus, pour le nitrate de zinc, la diminution de l'anomalie C, caractéristique de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ de l'hexahydrate.

¶ 5.9. Système eau-nitrate de nickel.

§ I. Anomalie E.

I. Premier cycle thermique.

Cette anomalie est toujours observée entre $-27,5$ et $-29,5^{\circ}$ quelle que soit la valeur de x . Le graphique de Tammann, construit en portant la durée de l'effet thermique en fonction de la concentration est représentée figure 5.20. L'abscisse du maximum ainsi obtenu situe à $x = 12,36,0\%$ de

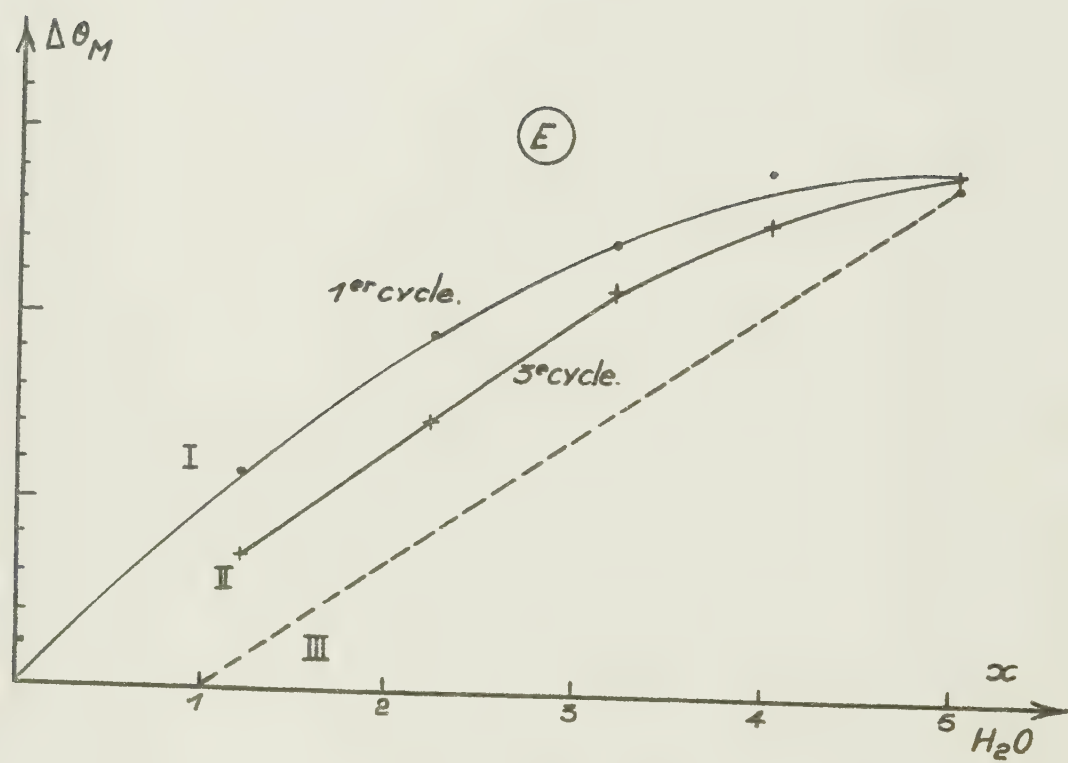


Fig. 5.21

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, la composition de cet eutectique.

2. Cycles successifs.

La figure 5.21 représente, en fonction de x , l'amplitude de l'anomalie E, pour le premier et pour le troisième cycle. Pour les valeurs de x inférieures à 5, la succession des cycles provoque la diminution de cette anomalie, cependant on n'a pas observé sa disparition complète pour $x \leq 1$. Au-delà de $x = 5$, on n'obtient plus de modifications notables entre le premier et le troisième cycle.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus dans les mêmes conditions pour le nitrate de cobalt, on peut dire que la succession des 3 cycles permet seulement ici, de se rapprocher des véritables équilibres liquide-solide, mais sans les atteindre complètement. Si les états d'équilibre étaient atteints on devrait, pour l'amplitude de l'anomalie E, observer une courbe du type de celle représentée en III (tracé discontinu) figure 5.21.

§ 2. Anomalie F.

La figure 5.22 représente, en fonction de la composition, l'amplitude de cette anomalie F (courbe I) et les températures extrêmes entre lesquelles on l'observe (courbe II).

On remarque, à partir de $x = 4$, une brusque variation de la température de cette anomalie qui passe de -6 à $+4^\circ\text{C}$, ce qui s'accompagne d'une modification de son aspect (et donc de son amplitude) sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

Pour $x < 4$, l'amplitude de cette anomalie est plus importante au troisième cycle qu'au premier, mais dans les deux cas, la valeur maximale est atteinte pour $x = 1$.

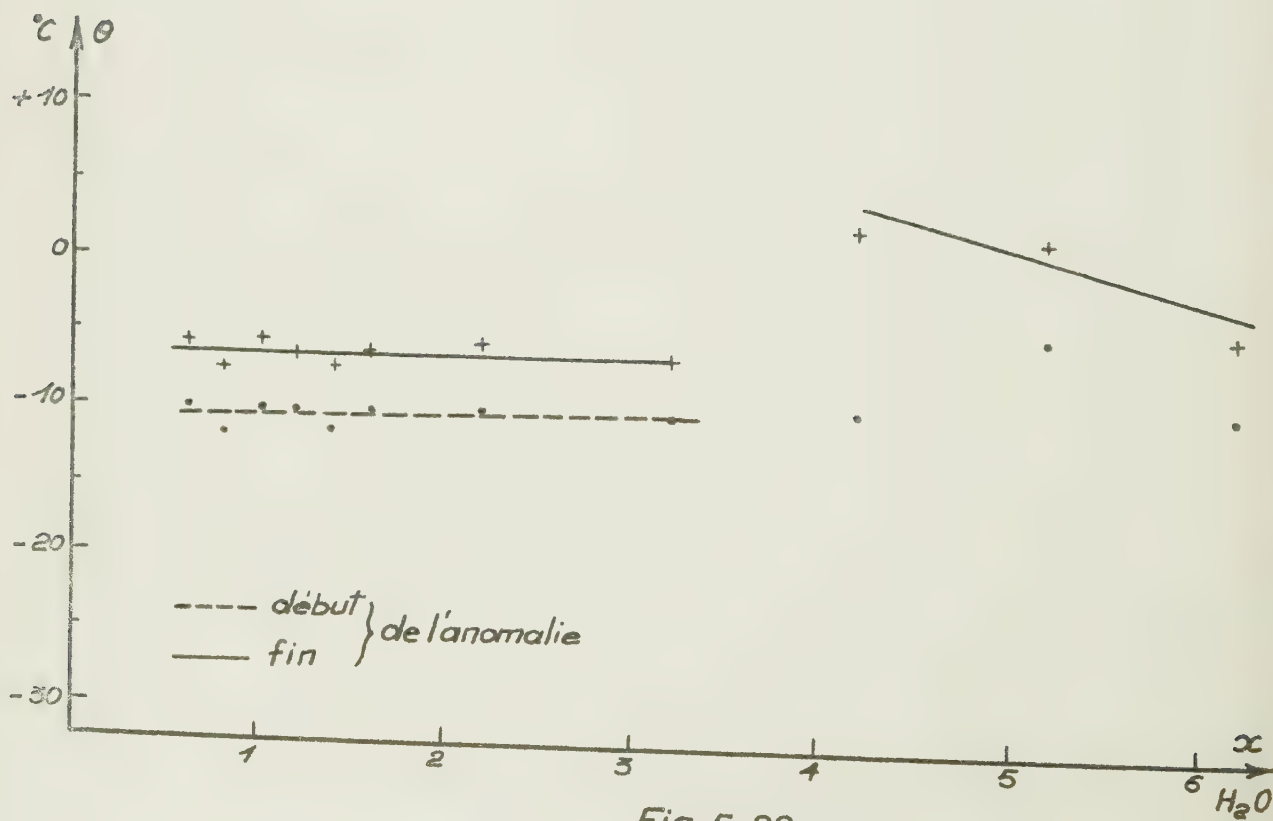
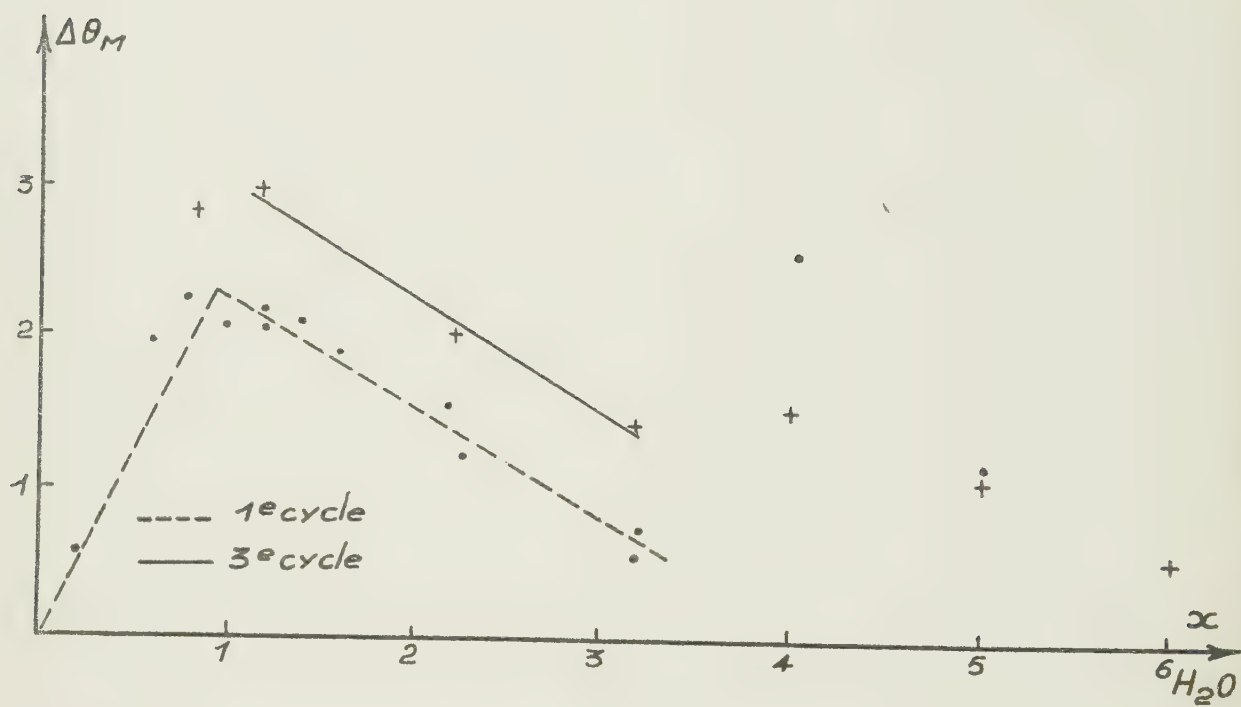


Fig. 5.22

§ 3. Courbe de solubilité.

La courbe de solubilité de ce sel dans l'eau a été étudiée par Sievert et Schreiner (20). C'est celle représentée figure 5.23. D'après ces auteurs, par valeurs croissantes de la concentration en nitrate de nickel, les phases solides en équilibre avec la solution sont successivement: la glace, l'ennéahydrate, l'hexahydrate, le tétrahydrate et le dihydrate. L'eutectique glace-ennéahydrate est observé à $-27,8^{\circ}\text{C}$ et pour 36,0 % de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, l'eutectique glace-hexahydrate à $-34,1^{\circ}\text{C}$ pour 37,8 % de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et le point T a pour coordonnées -3°C ; 44,0 % de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

§ 4. Remarques sur ces résultats.

Nous n'avons pas effectué de dosage de solutions pour le nitrate de nickel, les résultats que nous avons pour ce sel sont uniquement ceux obtenus par analyse thermique différentielle. Ils permettent cependant de faire les observations suivantes :

I. Courbe de glace.

Pour les solutions contenant moins de 36 % de nitrate de nickel ($x > 12$), la température de l'accident marquant la fin de la fusion de la phase solide permet de construire la courbe de dépôt de glace. Les points expérimentaux ainsi obtenus sont représentés par des triangles, sur la courbe de la figure 5.23. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Sievert.

2. Eutectique E_I .

La position du point E_I déterminée par analyse thermique différentielle correspond à 36,0 % de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($x = 12$) et $-28,5^{\circ}\text{C}$. Ces valeurs diffèrent peu de celles

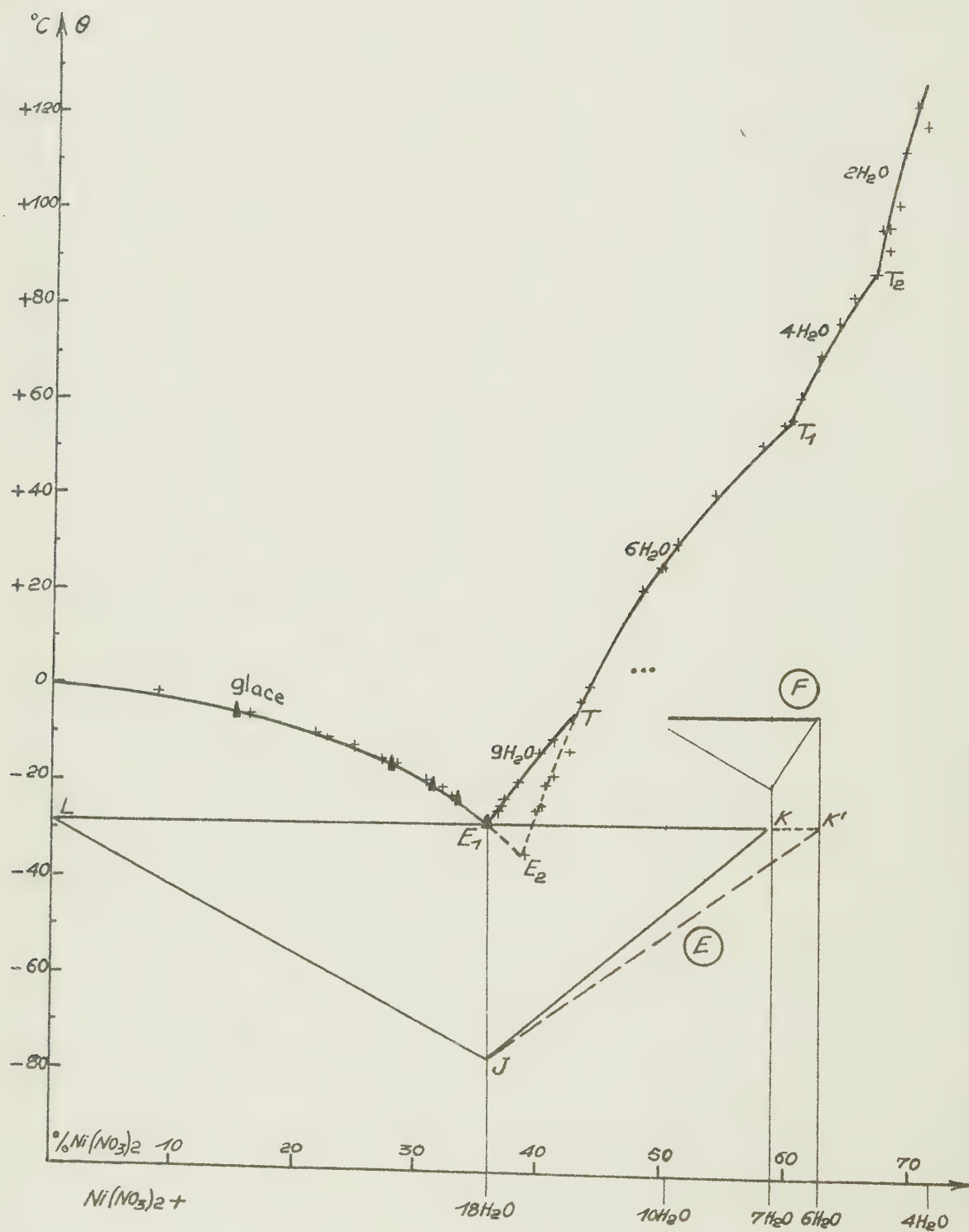


Fig. 5.23

de Sievert.

3. Eutectique E_2 .

Nous n'avons jamais observé, pour le nitrate de nickel, d'anomalie thermique à -34°C , ce qui correspondrait à l'eutectique métastable glace-hexahydrate.

4. Transition heptahydrate-hexahydrate.

L'anomalie F est observée en analyse thermique différentielle entre -10 et -6°C , la température du point T sur la courbe de solubilité de Sievert est -3°C . On peut penser que ces 2 accidents sont relatifs au même phénomène qui est une transition entre l'hexahydrate et un autre hydrate plus riche en eau. C'est pour la détermination de la composition de cet hydrate que nos résultats diffèrent de ceux de Sievert. Cet auteur annonce la formation d'un enneahydrate, tandis que la construction du graphique de Tammann de l'anomalie F nous ferait conclure, comme pour le nitrate de cobalt à l'existence d'un heptahydrate.

§ 5. Diagramme d'équilibre liquide-solide.

On a représenté, figure 5.23, les paliers de température et les graphiques de Tammann des 2 anomalies E et F.

Pour le graphique de Tammann de l'eutectique glace-heptahydrate, l'amplitude observée au premier cycle, pour les fortes concentration en nitrate, est représentée par JK', celle observée au troisième cycle occupe une position intermédiaire entre JK' et JK. JK est la droite représentant l'amplitude que l'on devrait observer pour les états d'équilibre, liquide-solide; elle n'a pas été obtenue expérimentalement.

Pour la décomposition de l'heptahydrate on observe pour ce sel, comme pour celui de cobalt, une brusque modifi-

cation du palier de température qui passe de -6 à $+4^{\circ}\text{C}$, ici au delà de $x = 4$.

¶ 5.10 Système eau-nitrate de zinc.

Bien que nous n'ayons fait, pour le système eau-nitrate de zinc, qu'un petit nombre d'expériences, elles permettent d'indiquer les résultats suivants :

§ I. Résultats expérimentaux.

- a) Pour un premier cycle thermique, l'amplitude de l'anomalie F, observée à -13°C , est maximale pour $x = 1$.
- b) La succession de 3 cycles, toujours dans les conditions décrites précédemment (¶ 5.6, § I) fait apparaître, au troisième cycle, une diminution de E et une augmentation de F. La diminution de E n'est pas assez importante pour que l'on obtienne la disparition de cette anomalie pour $x \leq 1$. Ce résultat est donc plus proche de celui obtenu pour le nitrate de nickel que de celui obtenu pour le nitrate de cobalt. Au troisième cycle, comme au premier, l'amplitude de F est maximale pour $x = 1$.
- c) L'amplitude de l'anomalie E ainsi que celle de la durée de cet effet thermique est maximale pour $x = 12$, ce qui correspond à 36,88 % de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.
- d) L'anomalie C, caractéristique de l'hexahydrate est encore visible, au premier cycle, pour la composition correspondant à la solution saturée à la température ordinaire, mais disparaît assez rapidement pour une teneur en eau légèrement supérieure.

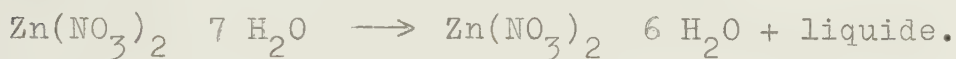
§ 2. Remarques sur ces résultats.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour



les 2 autres nitrates on peut raisonnablement formuler les hypothèses suivantes :

L'anomalie F correspond à la décomposition de l'heptahydrate suivant la réaction :



L'anomalie E correspond à la fusion de l'eutectique glace-heptahydrate. Dans ce cas, il est anormal que cet eutectique soit observé pour un échantillon initial dont la composition est comprise entre celle de l'heptahydrate et celle de l'hexahydrate. Mais comme la succession de plusieurs cycles provoque la diminution de cette anomalie, il semble que, pour ce sel également, les véritables équilibres liquide-solide n'ont pas été atteints au cours du premier cycle dans les conditions où il a été effectué. L'existence de l'anomalie C pour les solutions correspondant à la solution saturée à la température ordinaire ne serait pas non plus explicable pour un état d'équilibre.

Comme pour les sels correspondants de cobalt et de nickel, la formation de ces états hors équilibre est probablement due à la trop grande rapidité des variations de température, surtout au refroidissement, ainsi qu'à l'absence d'agitation dans le calorimètre.



PIECES ANNEXES

Nous avons groupé sous ce titre, divers résultats obtenus au cours de l'étude systématique des nitrates. Tout d'abord, ils avaient été intégrés dans les chapitres III, IV ou V mais ils n'y étaient pas indispensables et en alourdissaient inutilement l'exposé. Nous avons préféré les présenter sous forme de pièces annexes en tenant compte dans leur rédaction, des résultats acquis dans l'ensemble des chapitres précédents et nous y référer quand cela s'est révélé nécessaire. Par leur nature même, ces Pièces ne présentent pas de lien particulier entre elles.



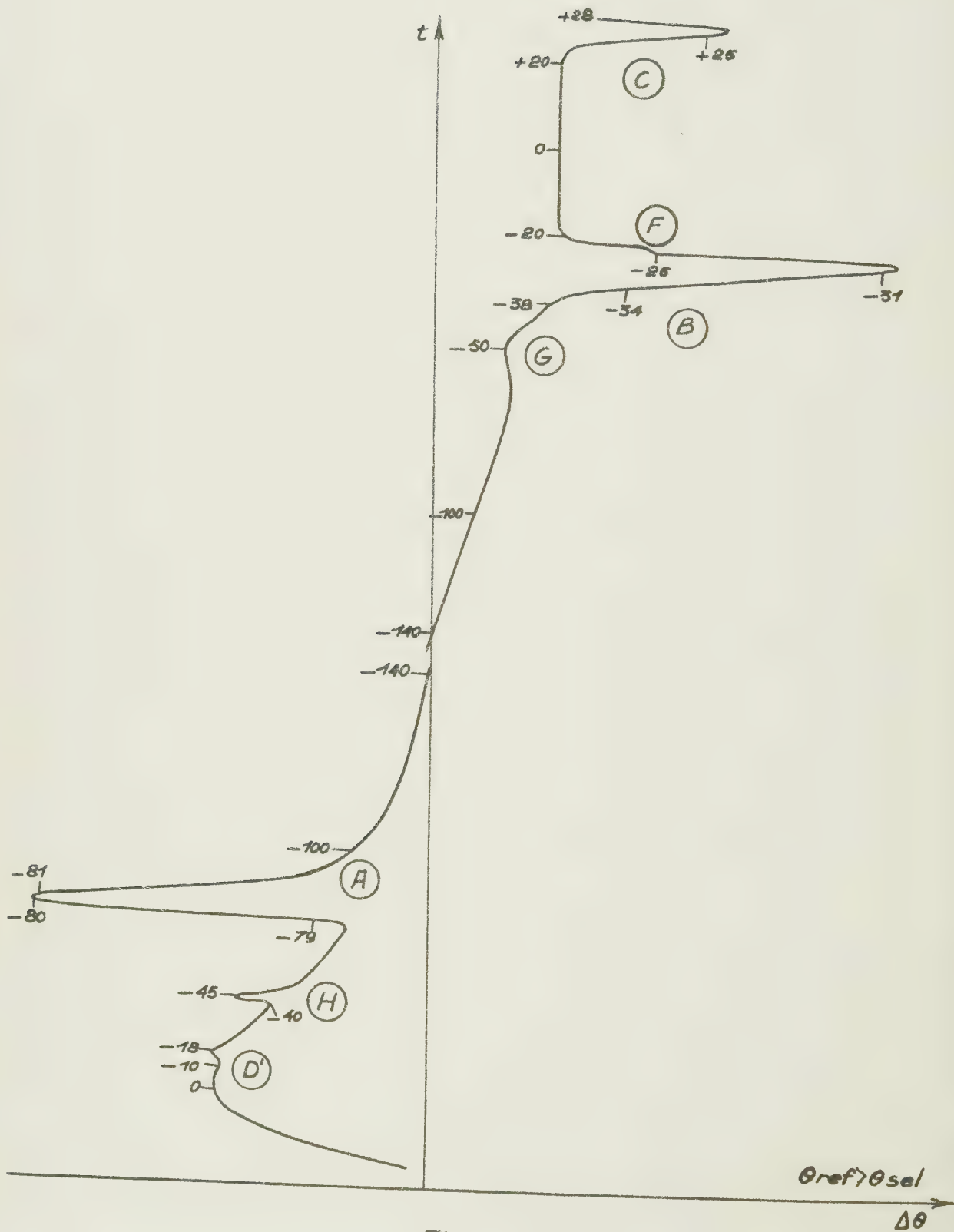


Fig. A 1.3

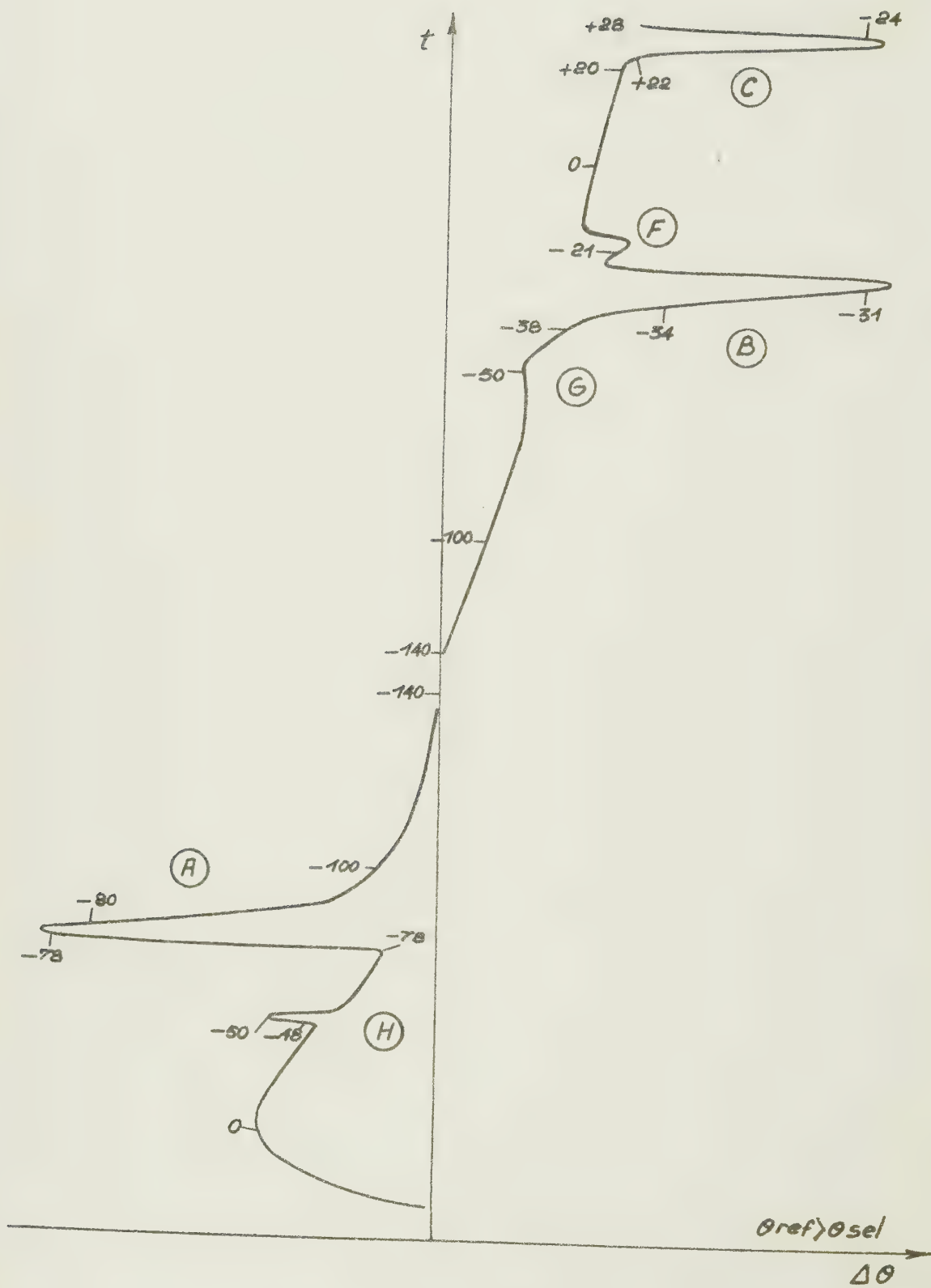


Fig. A.1.2

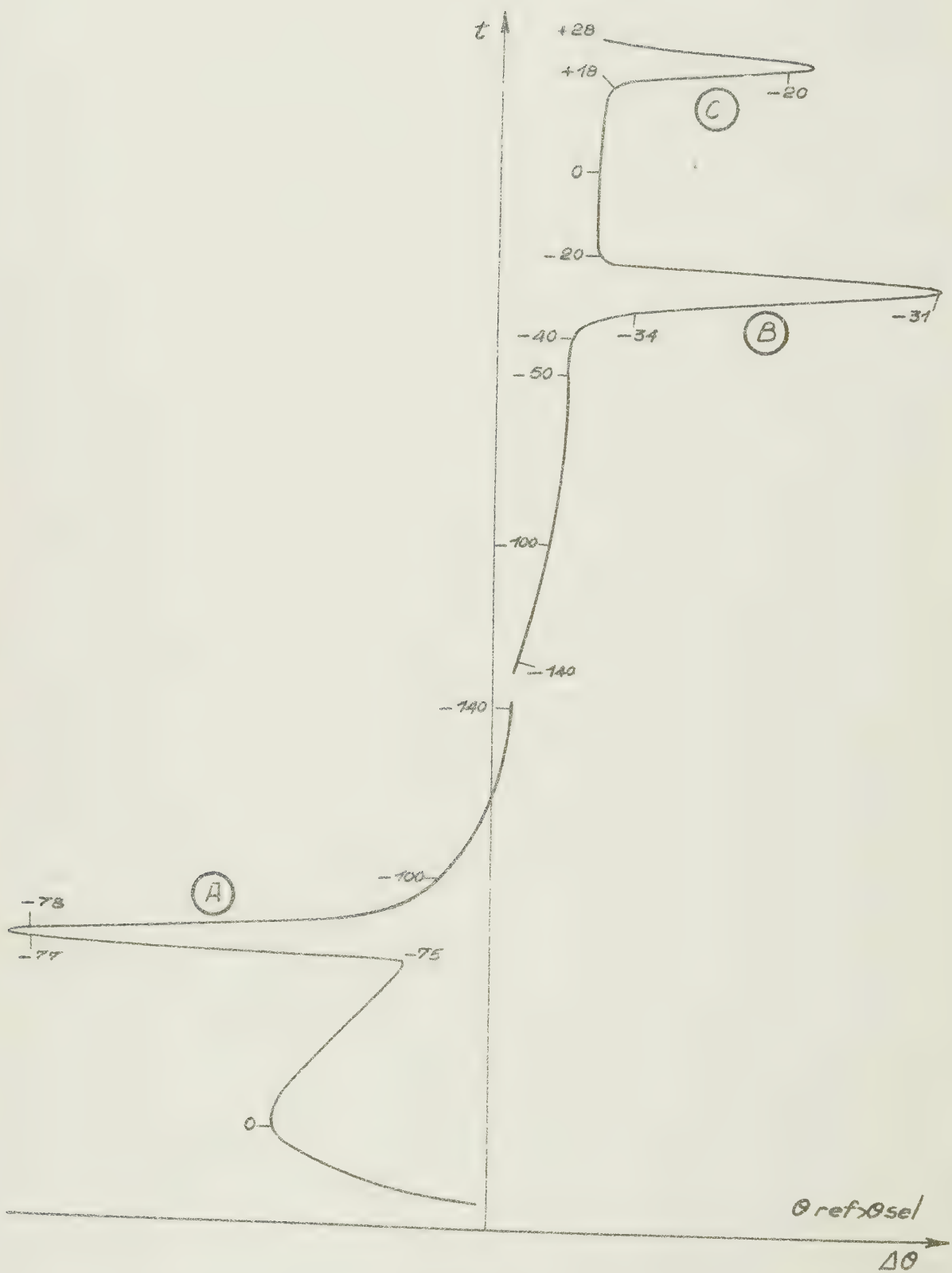


Fig A.1.1

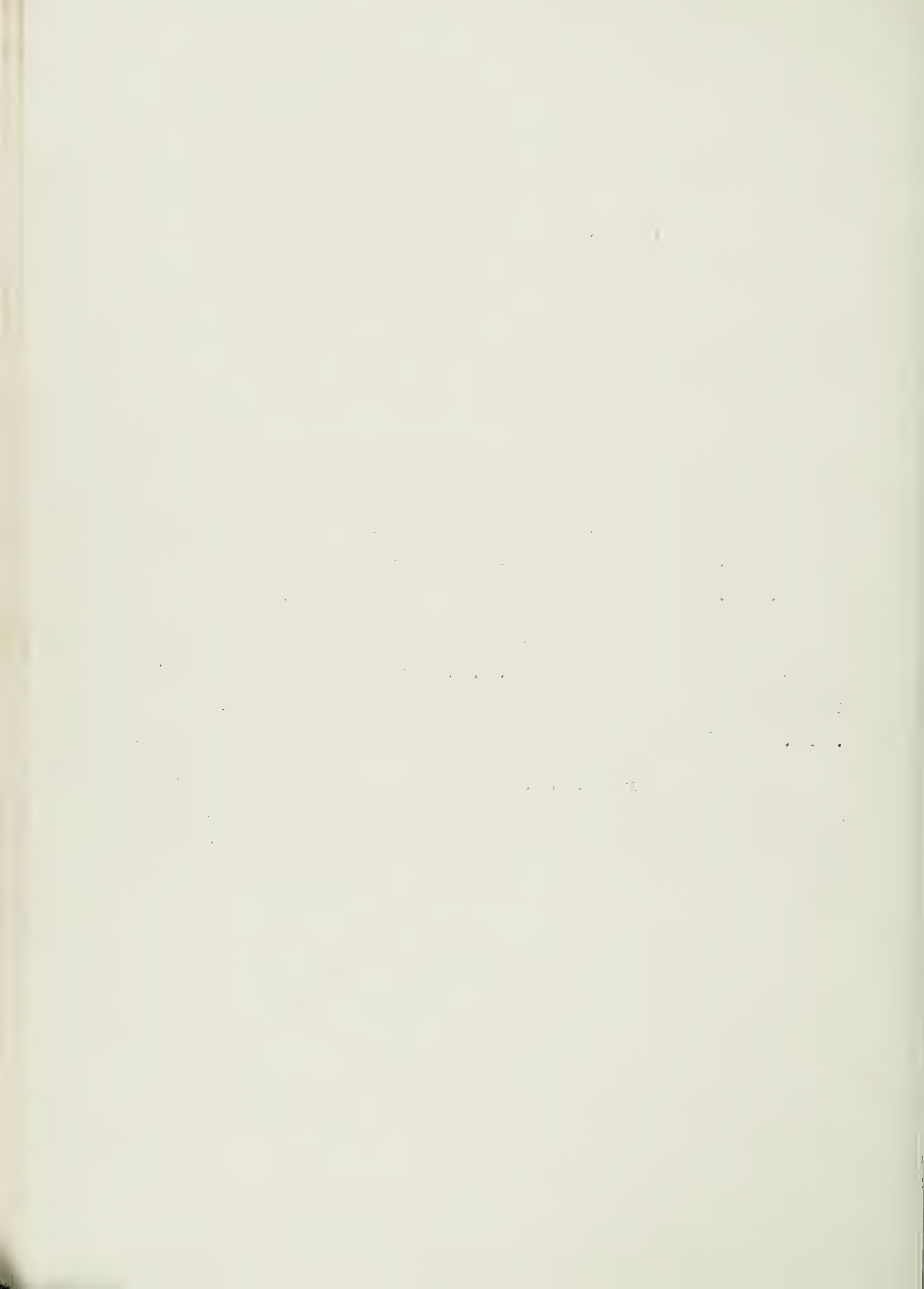
Pièce annexe N° I

Produits commerciaux

Les premières mesures sur le nitrate de cobalt ont été effectuées, au cours de cycles normaux, sur des produits commerciaux. La figure A.I.1. a trait à un produit MERCK, la figure A.I.2. à un produit PROLABO, la figure A.I.3. à un produit JOHNSON and MATTHEY.

L'étude ultérieure de ces produits nous a montré que seule la figure A.I.1. est caractéristique d'un hexahydrate, les anomalies supplémentaires de A.I.2. et A.I.3. étant celles qui sont dues à un léger excès d'eau.

La figure A.I.3. présente, de plus, deux particularités : déplacement de la température de F de -21 à -26°C et existence d'un accident supplémentaire D' inexplicable



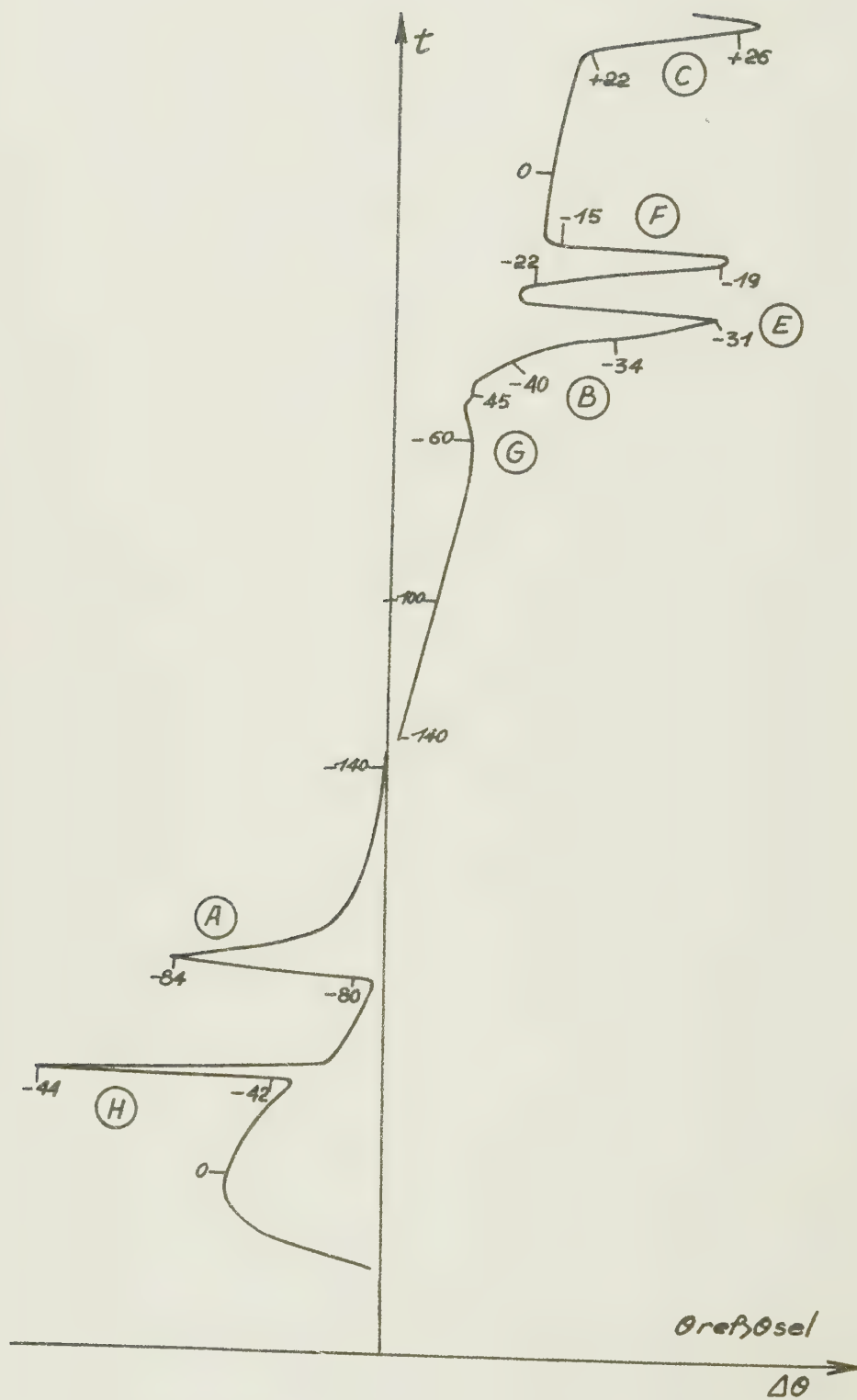


Fig. A.2.1

Pièce annexe N° 2

Sels recristallisés

Le nitrate de cobalt préparé par évaporation lente d'une solution saturée à la température ordinaire et séché sur papier filtre a donné, en analyse thermique différentielle, les accidents thermiques d'un sel contenant un excès d'eau, de l'ordre de 0,2 à 0,5 molécule d'eau par molécule de sel réellement hexahydraté.

Bien entendu, les courbes correspondant à des échantillons de fabrications différentes dépendent beaucoup des conditions de séchage. La figure A.2.I. est un exemple des résultats obtenus.

Des résultats analogues sont également observés avec des sels recristallisés de nitrate de zinc et de nitrate de nickel.



Pièce annexe N° 3

Effet particulier dû à l'éther sulfurique
dans le cas du nitrate de cobalt.

Alors que les dilatométries effectuées sur les cristaux de nitrate de cobalt immergés dans l'éther de pétrole ou le toluène, confirment la position des accidents mis en évidence par analyse thermique différentielle, la dilatométrie de cristaux immergés dans l'éther sulfurique fait apparaître un changement notable de la température de la dilatation B, caractéristique de l'hexahydrate.

Ceci nous a conduit à étudier de façon plus détaillée, aussi bien en dilatométrie qu'en analyse thermique différentielle, l'influence de l'éther sulfurique sur les transformations du nitrate de cobalt (5I), au cours de cycles à refroidissement normal pour lesquels seuls, cette anomalie existe.

§ I. Premier cycle thermique.

I. Dans l'éther sulfurique.

Le refroidissement ne s'accompagne d'aucune modification sensible de la transformation A. Le réchauffement, par contre, est marqué par les points suivants :

- a) L'anomalie B ne se produit plus de -34 à -31°C , mais à -21°C : l'absorption de chaleur se fait à température constante. On note même parfois une légère diminution de la température (quelques dixièmes de degrés).
- b) La dilatation des cristaux est, à -21°C dans l'éther

sulfurique, du même ordre de grandeur que celle qui se produit normalement de -34 à -31°C dans le toluène ou l'éther de pétrole.

c) L'anomalie C reste inchangée.

2. Dans un mélange éther sulfurique-éther de pétrole.

Toutes les conditions expérimentales étant reproductibles, hormis le pourcentage d'éther sulfurique dans le mélange, nous avons constaté que le déplacement de la température de B, entre -34°C (éther de pétrole pur) et -21°C (éther sulfurique pur) se produit de manière régulière en fonction de la teneur en éther sulfurique du mélange.

§ 2. Cycles thermiques successifs.

1. Dans l'éther sulfurique.

B se produit toujours à -21°C , dans les mêmes conditions qu'au premier cycle.

2. Hors de l'éther sulfurique.

a) à l'air. B débute à -26°C et la température se stabilise à -24°C pendant la plus grande partie de l'absorption de chaleur. Ce résultat ne dépend pas de l'intervalle de temps entre les deux premiers cycles, de 24 heures à plusieurs mois, ni du taux d'hydratation des cristaux.

Pour un troisième cycle, B se produit de nouveau à la température normale de -34°C .

b) dans le toluène ou l'éther de pétrole. Au cours du deuxième cycle, B se rapproche alors davantage de sa température normale, mais dans ces conditions les résultats ne sont pas reproductibles. Pour un troisième cycle, B se produit encore à la température normale de -34°C .

§ 3. Action de l'éther sulfurique à la température ordinaire.

Immergés dans l'éther sulfurique, à la température



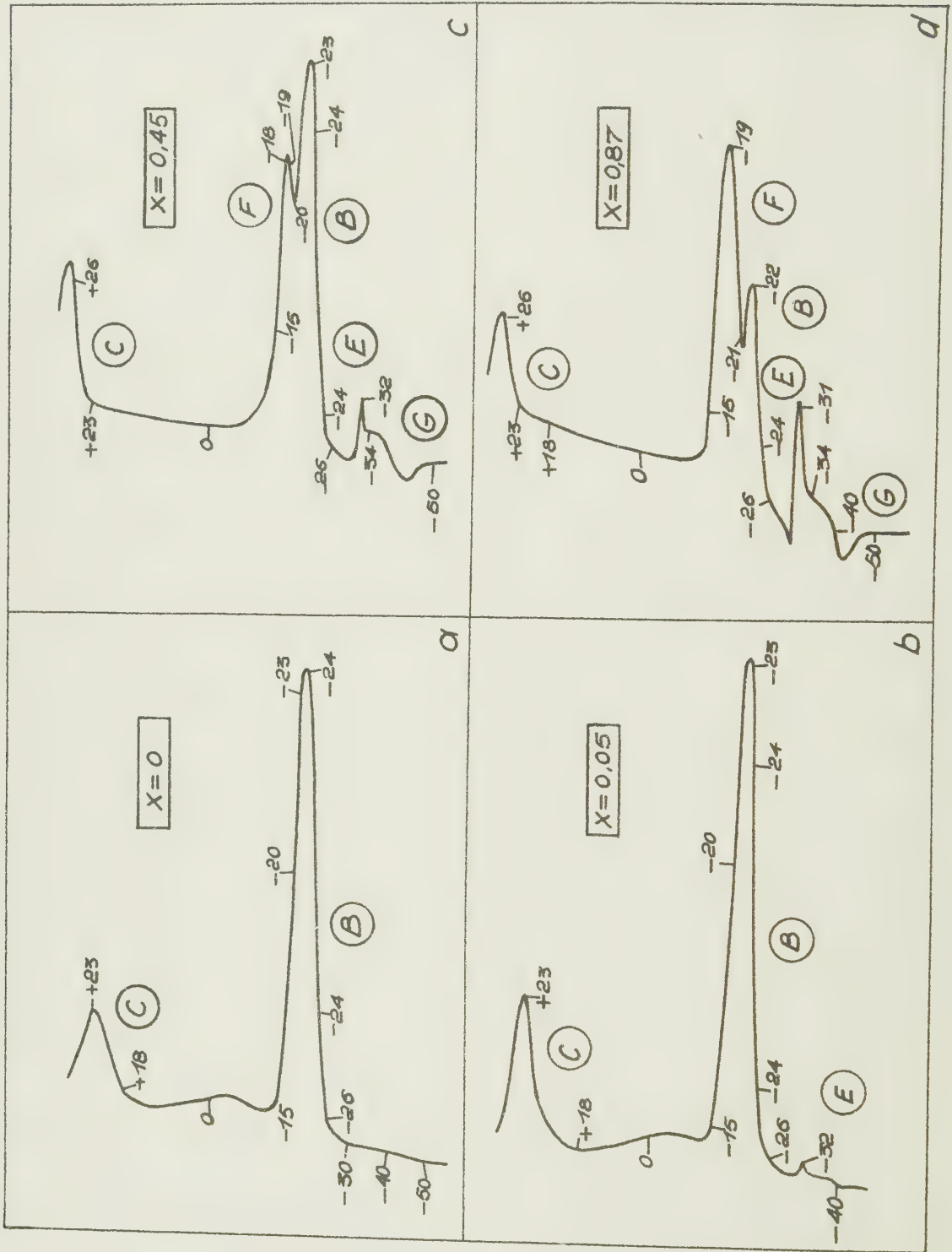


Fig. A.3.1

ordinaire, pendant plusieurs semaines, les cristaux de nitrate de cobalt sortis de l'éther ne présentent, au cours d'un cycle thermique effectué après évaporation de l'éther résiduelle, aucune des modifications de l'anomalie B signalées ci-dessus, et ce, quel que soit le volume d'éther dans lequel ils ont été immergés.

§ 4. Addition d'eau.

Après un premier cycle dans l'éther sulfurique, nous avons laissé évaporer l'éther et nous avons alors ajouté, avant le deuxième cycle, x molécule d'eau par molécule de sel hexahydraté. La figure A.3.I. représente les courbes d'analyse thermique différentielle $\Delta\theta=f(t)$ pour 4 valeurs de x . On peut voir que la température de B reste encore stable autour de -24°C . Les anomalies E et F, caractéristiques de l'eau apparaissent normalement (Cf Π 5.1) et on note, de plus, vers -50°C , le changement de pente rappelant l'anomalie G déjà signalée (Cf figure 5.2 et Π 5.4 § 2).

L'intérêt des résultats représentés par cette figure est de permettre de bien séparer les anomalies E et F, dues à un excès d'eau, de l'anomalie B caractéristique de l'hexahydrate. Ceci ne peut malheureusement pas être utilisé pour une étude dilatométrique de E et de B ainsi séparées, puisque l'immersion dans le toluène ou l'éther de pétrole, nécessaire pour cette étude, provoque une modification de la température de B.

§ 5. Interprétation des résultats.

Le déplacement de B vers les températures plus élevées quand le sel est immergé dans l'éther d'une part, et l'influence de la teneur en éther du mélange dans lequel le sel est immergé d'autre part, font penser à une action de



déshydratation due à l'éther sulfurique.

A cette hypothèse s'opposent d'abord deux faits : l'immersion préalable dans l'éther à la température ordinaire ne produit aucun effet et l'addition d'eau avant un deuxième cycle, ne modifie pas le déplacement de B habituellement observé pour un tel cycle.

D'ailleurs, en admettant que 100 cm^3 d'éther sulfurique puissent dissoudre $2,93 \text{ cm}^3$ d'eau à 22°C (65) et en supposant que toute l'eau pouvant passer dans l'éther le fasse effectivement, pour les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, la déshydratation n'atteindrait au plus que 0,1 molécule d'eau par molécule de sel. Cette déshydratation ne serait pas suffisante pour déplacer jusqu'à -21°C la température de B. De plus, le déplacement de cette température consécutif à une déshydratation s'accompagne d'un étalement important de l'effet thermique, tandis que l'on note ici une nette stabilisation de la température à -21°C pendant toute la durée de l'absorption de chaleur.

Il ne semble pas d'autre part, qu'il y ait substitution d'une transformation à une autre puisque ni l'amplitude de la dilatation correspondante ni celle de la transformation C ne subissent de modification.

En résumé, l'effet décrit ici semble bien lié au fait que les cristaux de nitrate de cobalt subissent, immergés dans l'éther sulfurique, un passage à basse température, et non au simple fait d'avoir été immergés dans l'éther. Son étude plus approfondie, ne s'intégrant pas dans le présent travail, n'a pas été effectuée. Elle devra l'être avant qu'une explication puisse être avancée.



Pièce annexe N° 4

Addition d'eau et d'eau lourde aux sels déshydratés.

Addition d'eau lourde à l'hexahydrate.

Les nitrates de cobalt et de zinc tétrahydratés et dihydratés ne présentent aucune anomalie thermique importante à basse température.

En ajoutant à ces sels 2 ou 4 molécules d'eau par molécule, on devrait reconstituer l'hexahydrate. L'analyse thermique différentielle nous a permis de déterminer dans quelle mesure nous avons reconstitué un sel se comportant comme un hexahydrate.

Dans une étude analogue, nous avons ajouté 2 ou 4 molécules d'eau lourde au tétrahydrate ou au dihydrate. La comparaison des résultats ainsi obtenus et de ceux relatifs à une addition d'eau ordinaire a trait à des mesures faites dans des conditions strictement semblables. A titre de contrôle, nous avons également ajouté de l'eau lourde à un hexahydrate.

Première partie.

Addition d'eau aux sels déshydratés.

§ I. Addition au nitrate de cobalt tétrahydraté.

I. Premier cycle.

Effectuée immédiatement après l'addition d'eau, l'analyse thermique différentielle montre, au cours d'un cycle normal, l'existence des accidents D et H au refroidissement et des accidents E, F et C au réchauffement, c'est-à-



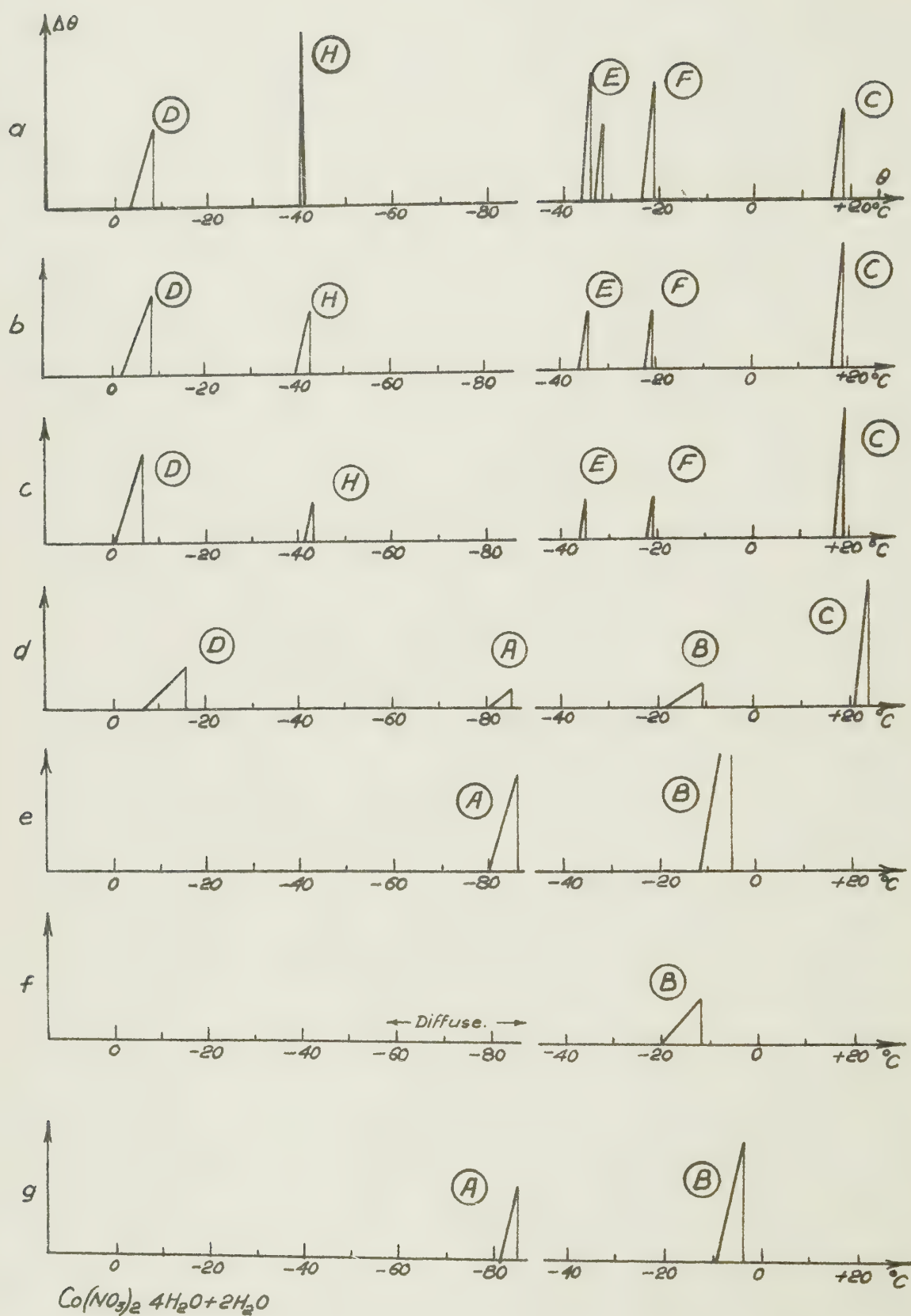


Fig. A.4.1

dire un mélange des accidents liés à l'addition d'eau à l'hexahydrate et des accidents caractéristiques de l'hexahydrate au cours d'un cycle lent. Ces accidents sont représentés en (a) figure A.4.1.

2. Cycles successifs.

a) Si des cycles se succèdent, sur un même échantillon, à des intervalles d'au moins 24 heures, on observe la disparition progressive des 3 anomalies H, E et F au fur et à mesure de la succession des cycles, elles n'apparaissent plus au quatrième cycle, 6 jours après le premier. La figure A.4.I. représente schématiquement les différents types de cycles ainsi obtenus. Ceux notés de (a) à (f) sont effectués à quelques jours les uns des autres : les anomalies caractéristiques des transformations de l'hexahydrate sont d'abord D et C pour les 3 premiers cycles. Ensuite, D diminue, en même temps que A et B apparaissent. Pour ces 4 premiers cycles, C reste à peu près du même ordre, mais disparaît ensuite. A et B restent seules aux 2 cycles suivants (e) et (f).

b) Lorsque 2 cycles sont effectués sur le même échantillon, immédiatement à la suite l'un de l'autre, les 2 courbes obtenues sont alors pratiquement superposables.

3. Premier cycle quelques jours après l'addition d'eau.

Les accidents H, E et F, caractéristiques d'un excès d'eau ont disparu. Il subsiste les anomalies A, B et C caractéristiques de l'hexahydrate, mais leur amplitude ne coïncide pas avec celle habituellement obtenue pour un sel hexahydraté (cycle normal).



4. Premier cycle quelques mois après l'addition d'eau.

L'anomalie A a lieu, au refroidissement à sa température habituelle, mais au réchauffement on n'obtient plus qu'une seule anomalie qui se produit alors de -8 à -3°C environ. Nous la désignons encore par B, bien qu'il soit douteux qu'il s'agisse toujours de l'anomalie B correspondant à la transformation $\gamma \rightarrow \beta$, tout comme dans le cas d'un sel partiellement déshydraté (Cf II 4.2 § 2), car C a disparu. Ce cycle est représenté en (g) figure A.4.1. Par ailleurs, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus, aussi bien par la méthode de Seemann-Bohlin que par réflexion ont, dans tous les cas, été caractéristiques de la forme α de l'hexahydrate, à la température ordinaire. Nous sommes donc amenés à poser la même alternative qu'au chapitre IV : ou B représente ici le passage $\gamma \rightarrow \alpha$, ou il représente toujours le passage $\gamma \rightarrow \beta$ et la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est diffuse.

§ 2. Addition aux nitrates de cobalt et de zinc dihydratés.

I. Nitrate de cobalt.

L'addition de 4 molécules d'eau à du nitrate de cobalt dihydraté s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. On a pu observer une élévation de température de l'ensemble de l'échantillon de plus de 10° , pour des cristaux placés dans un tube à essais plus profond que large.

L'analyse thermique différentielle du sel ainsi obtenu, effectuée 2 jours après l'addition d'eau, permet d'observer les 3 anomalies H E et F caractéristiques d'un excès d'eau et les 2 anomalies G et C pour celles caractéristiques de l'hexahydrate.



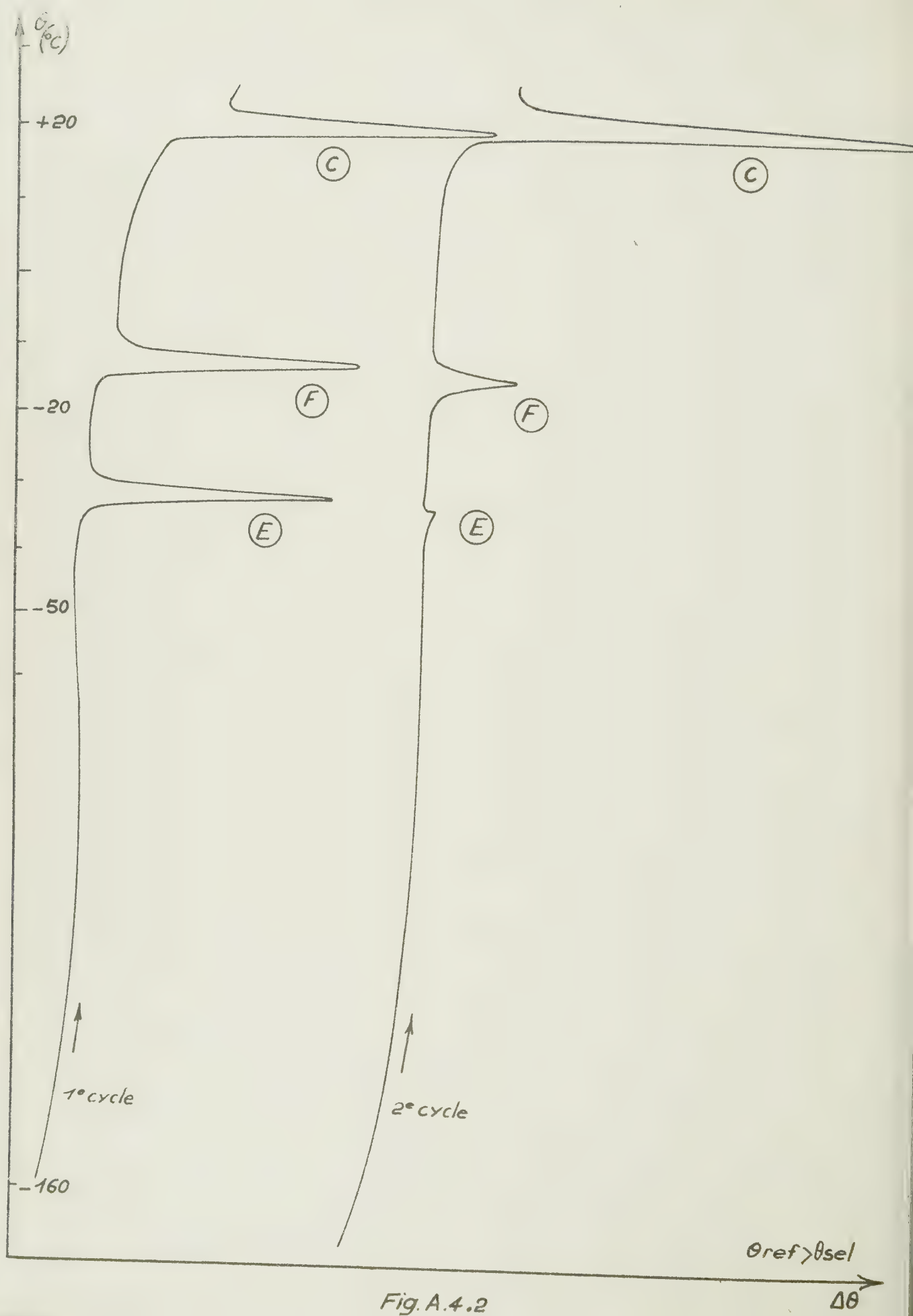


Fig. A.4.2

Au cours de cycles successifs sur cet échantillon, les anomalies H, E et F diminuent légèrement mais sans disparaître complètement, comme pour les échantillons préparés à partir du tétrahydrate. Ce résultat pourrait être dû au fait que le produit initial ne corresponde pas exactement à un dihydrate, très difficile à conserver au cours de manipulations à l'atmosphère du laboratoire, mais corresponde déjà à un sel contenant un peu plus de 2 molécules d'eau. Quant aux anomalies caractéristiques de l'hexahydrate, on observe dès le deuxième cycle, l'apparition de A qui s'accompagne à la fois de la diminution de G et de l'apparition de B, et c'est seulement au quatrième cycle que l'on observe D. Cependant, ces anomalies A, B et D restent peu importantes, comparées à celles obtenues pour un hexahydrate normal. L'anomalie C conserve à peu près la même importance pour tous les cycles.

2. Nitrate de zinc.

L'addition de 4 molécules d'eau à du nitrate de zinc dihydraté se traduit également par une élévation de température. Une dizaine de minutes après l'addition d'eau, toute trace de liquide en excès a disparu. On obtient une masse compacte et dure qui, après broyage, est placée dans le calorimètre. Sur ces échantillons, les premiers cycles ont été effectués immédiatement après l'addition d'eau alors que les deuxièmes cycles ont eu lieu (sur ces mêmes cristaux) 3 jours après les premiers. La figure A.4.2. représente les courbes $\Delta\theta = f(\theta)$ ainsi obtenues pour un premier et pour un deuxième cycle. La courbe du deuxième cycle est très proche de celle normalement observée pour un hexahydrate (légèrement humide).

Les résultats sont plus nets ici qu'avec le nitrate de cobalt : on peut dire que 4 jours environ après l'ad-



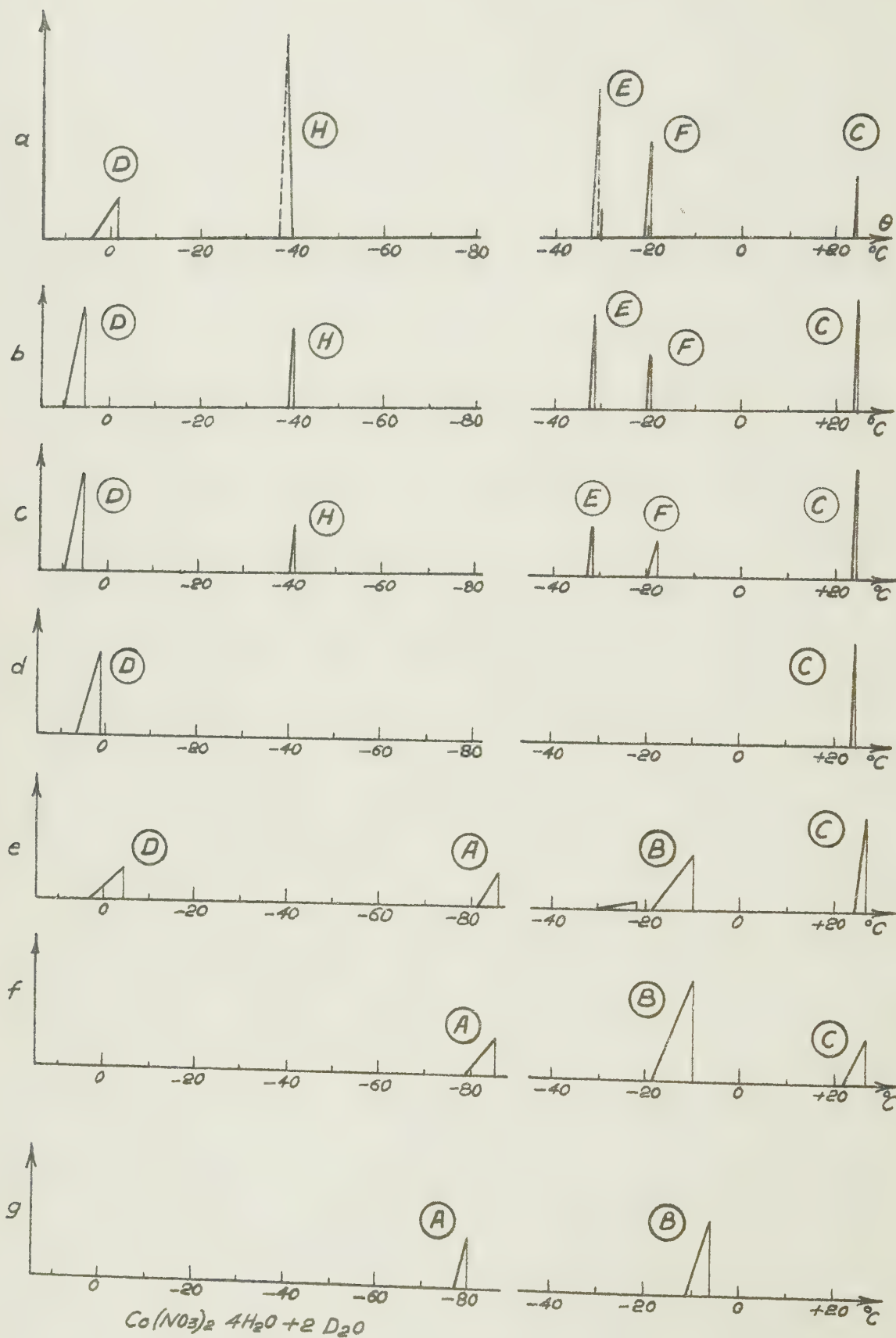


Fig. A.4.3

dition d'eau au dihydrate, on a obtenu à nouveau un hexahydrate au comportement normal. La plus grande simplicité du comportement du nitrate de zinc dans tous les cas, n'est vraisemblablement pas étrangère à ce résultat.

Deuxième partie.

Comparaison entre l'addition d'eau et d'eau lourde

§ I. Au nitrate de cobalt tétrahydraté.

La figure A.4.3. représente schématiquement les anomalies thermiques obtenues pour un échantillon de tétrahydrate auquel on a ajouté 2 molécules d'eau lourde. Elle doit être comparée à la figure A.4.I. qui représentait les mêmes cycles pour un échantillon préparé en ajoutant 2 molécules d'eau au tétrahydrate. On peut faire les remarques suivantes:

- La température de début de l'anomalie D, tout au moins pour les 4 premiers cycles, semble suivre une évolution semblable à celle décrite pour l'hexahydrate au cours de cycles successifs (Cf Π 3.3 § 2) puisque les 3 premiers cycles sont effectués pendant 3 jours consécutifs et le quatrième, 4 jours après le troisième. Cette anomalie D se produit ici plus près du début du refroidissement, l'écart de température est de l'ordre d'une dizaine de degrés.

- Les anomalies H, E et F diminuent rapidement au cours des 3 premiers cycles (a) à (c) et n'existent plus à partir du quatrième (d).

- Le quatrième cycle (d), pour lequel existent seulement les anomalies D et C est du même type que celui obtenu



pour un hexahydrate au cours d'un cycle lent.

- Au cinquième cycle (e), l'amplitude de D diminue en même temps qu'apparaissent les anomalies A et B, mais B se produit ici, de -19 à -10°C .

- Au sixième cycle (f), D n'existe plus. Il reste seulement les anomalies A, B et C (B toujours de -19 à -10°C) et ici l'amplitude de C a diminué par rapport aux cycles précédents.

- En (g) on a représenté un cycle effectué plusieurs mois après l'addition d'eau lourde : A a lieu au refroidissement de -78 à -80°C et B au réchauffement, de -11 à -6°C . Ce cycle est du même type que celui représenté en (g), figure A.4.I. et sujet aux mêmes remarques, en particulier sur la nature de B. Pour cet échantillon, préparé, rappelons-le, en ajoutant 2 molécules d'eau lourde à un tétrahydrate, comme pour celui préparé en ajoutant 2 molécules d'eau, les diagrammes de diffraction des rayons X, à la température ordinaire, sont ceux d'un hexahydrate normal, forme α .

Si l'on compare de nouveau l'évolution des anomalies représentées sur les figures A.4.I. et A.4.3. on constate que les différents types de cycles se succèdent dans le même ordre. Cependant, le passage d'un type au suivant ainsi que la diminution des 3 anomalies H, E et F est plus rapide avec l'échantillon préparé avec l'eau.

§ 2. Addition aux nitrates de cobalt et de zinc dihydratés.

I. Nitrate de cobalt.

La comparaison des résultats obtenus pour des échantillons auxquels on a ajouté 4 molécules d'eau ou d'eau lourde ne montre pas de différences importantes entre les



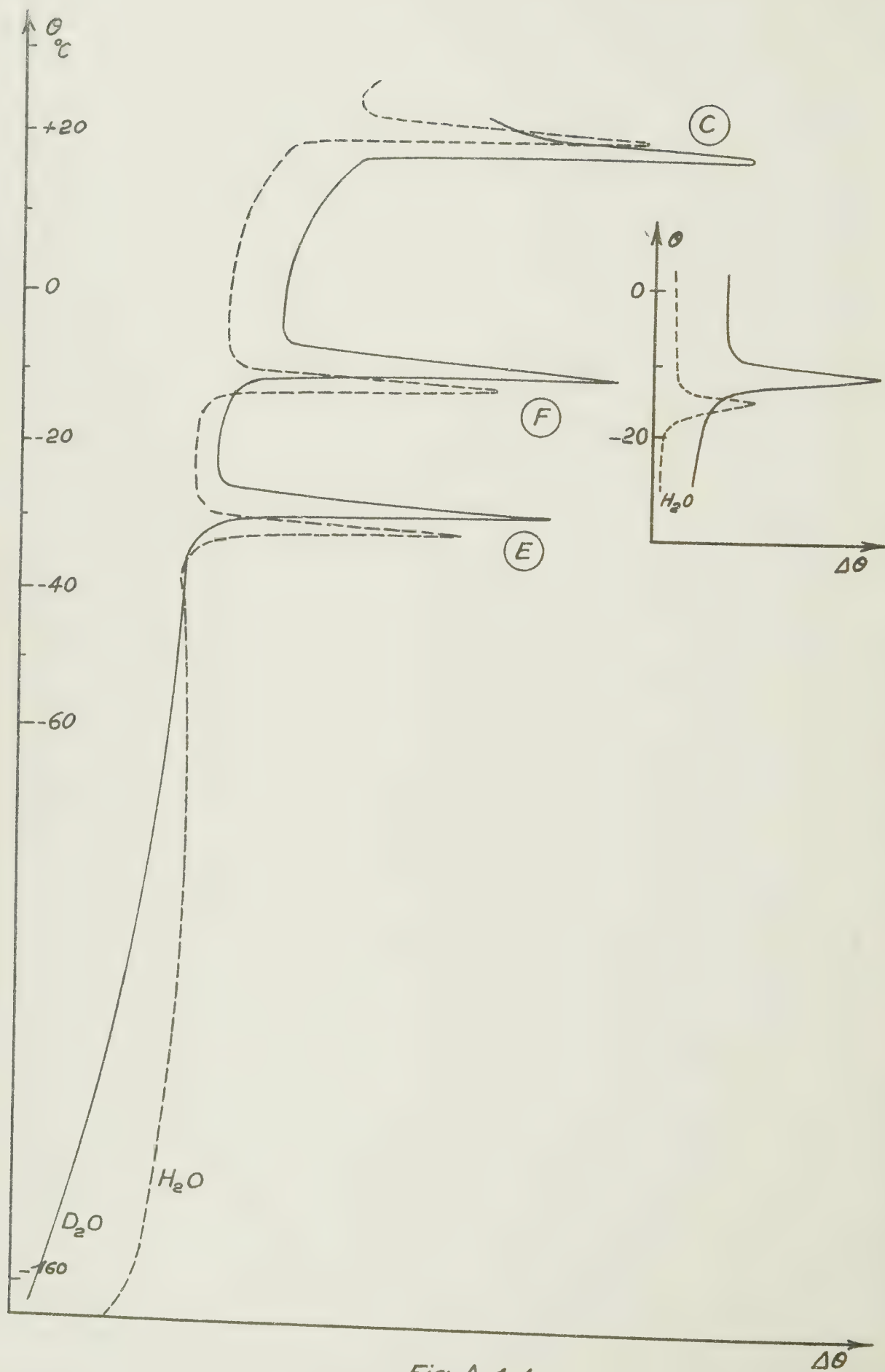


Fig. A.4.4

courbes correspondant aux mêmes cycles. C'est au premier cycle que les 3 anomalies H, E et F sont les plus importantes, elles diminuent ensuite mais plus lentement pour l'échantillon qui a reçu l'eau lourde. Elles ne disparaissent pas entièrement.

Si l'on compare les températures des anomalies observées au réchauffement, on constate que l'écart est pratiquement inexistant pour E et ne dépasse pas 1° pour F (-20 pour les échantillons préparés avec l'eau lourde au lieu de -21°C pour les autres). Le déplacement de l'anomalie C est un peu plus important puisqu'on obtient cette anomalie, de $+25$ à $+28^{\circ}\text{C}$ pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{D}_2\text{O}$ et de $+18$ à 22°C pour $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Nitrate de zinc.

La figure A.4.4., courbes $\Delta\theta = f(\theta)$, permet de comparer les résultats obtenus au réchauffement, au cours d'un premier cycle : de légères différences de températures existent pour E et F. On peut voir, en médaillon, que ces différences existent encore, au deuxième cycle: seule F a été représentée, mais le même décalage qu'au premier cycle a lieu également pour les autres anomalies. Pour ce deuxième cycle il faut aussi remarquer que l'anomalie F diminue plus rapidement pour l'échantillon préparé avec l'eau.

Contrairement à ce qui a été observé pour le nitrate de cobalt, l'anomalie C se produit ici à une température moins élevée pour l'échantillon préparé avec l'eau lourde.

§ 3. Addition d'eau lourde à un hexahydrate.

Le nitrate de zinc a été choisi pour cet essai, car pour ce sel, les 3 anomalies qui apparaissent au cours de l'addition d'eau sont nettement distinctes de celles caractéristiques de l'hexahydrate.



La courbe d'analyse thermique différentielle obtenue pour un échantillon de composition $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 0,53 \text{D}_2\text{O}$ est tout à fait comparable à celle qui correspond au même hexahydrate initial auquel on a ajouté $0,53 \text{H}_2\text{O}$. Au refroidissement, H est observé de -43 à -45°C pour l'addition d'eau lourde et de -42 à -41°C pour l'addition d'eau. Au réchauffement, le déplacement des températures de E et F est peu important.

§ 4. Examen des résultats obtenus.

La reconstitution d'un hexahydrate, par addition d'eau aux nitrates tétrahydratés ou dihydratés n'est pas obtenue instantanément. Pour le nitrate de zinc, elle est cependant complète après quelques jours. Pour le nitrate de cobalt, les résultats sont plus complexes : si les anomalies caractéristiques d'un excès d'eau dans le sel disparaissent également en quelques jours, on obtient, pour des cycles normaux sur l'hexahydrate ainsi reconstitué, un mélange confus des anomalies observées normalement, soit pour un cycle lent soit pour des cycles rapides ou partiels, auxquelles s'ajoutent ensuite le déplacement de la température de B et la disparition de C. Ce dernier résultat rappelle celui obtenu pour des échantillons partiellement déshydratés, mais ici le diagramme de rayons X, à la température ordinaire est celui d'un hexahydrate normal α .

La substitution de D_2O à H_2O ne donne pas de résultats nouveaux. On note seulement un déplacement, ne dépassant jamais quelques degrés, de la température de certaines anomalies. De plus, la comparaison de l'évolution dans le temps des anomalies thermiques semble traduire une mise en place plus rapide des molécules H_2O que des molécules D_2O .



Des déplacements de la température d'effets thermiques provoqués par la substitution de D_2O à H_2O ont été étudiés récemment par d'autres auteurs mais sur des corps différents (66). Shepley et Bestul ont en effet mesuré les variations de la température de transformation vitreuse T_g des solutions aqueuses de SO_3 et HCl en remplaçant progressivement H_2O par D_2O . Ils ont observé un déplacement de T_g proportionnel à la quantité de D_2O . Ce déplacement est de l'ordre de 2 à 3 degrés (2,59 et 3,69 respectivement) lorsque D_2O remplace entièrement H_2O .



Pièce annexe N° 5

Variations de volume
après une addition d'eau aux hexahydrates

Pour les trois nitrates, nous avons effectué des dilatométries en milieu liquide, sur des échantillons contenant plus de 6 molécules d'eau par molécule de sel anhydre, dans le but de déterminer les variations de volume qui accompagnent les trois anomalies H, E et F mises en évidence par analyse thermique différentielle.

La composition des cristaux considérée ici est toujours celle déterminée avant l'immersion dans le liquide. Nous avons seulement envisagé le cas d'une addition d'eau nettement inférieure à celle qui correspondrait à une dissolution importante des cristaux à la température ordinaire. En fait, nous n'avons pas été au-delà de 1 molécule d'eau par molécule d'hexahydrate.

C'est encore le nitrate de nickel qui donne les résultats les plus simples puisque les anomalies H, E et F sont les seules décelées, à basse température, pour ce sel.

Pour le nitrate de zinc on observe, comme en analyse thermique différentielle, la présence simultanée des anomalies H, E, F et des anomalies D et C.

Pour le nitrate de cobalt, la coexistence de H, E, F et des anomalies caractéristiques de l'hexahydrate, mise en évidence par analyse thermique différentielle, pour tous les cycles, a été vérifiée en dilatométrie, sauf au réchauffement pour le cycle normal, au cours duquel le dilatomètre



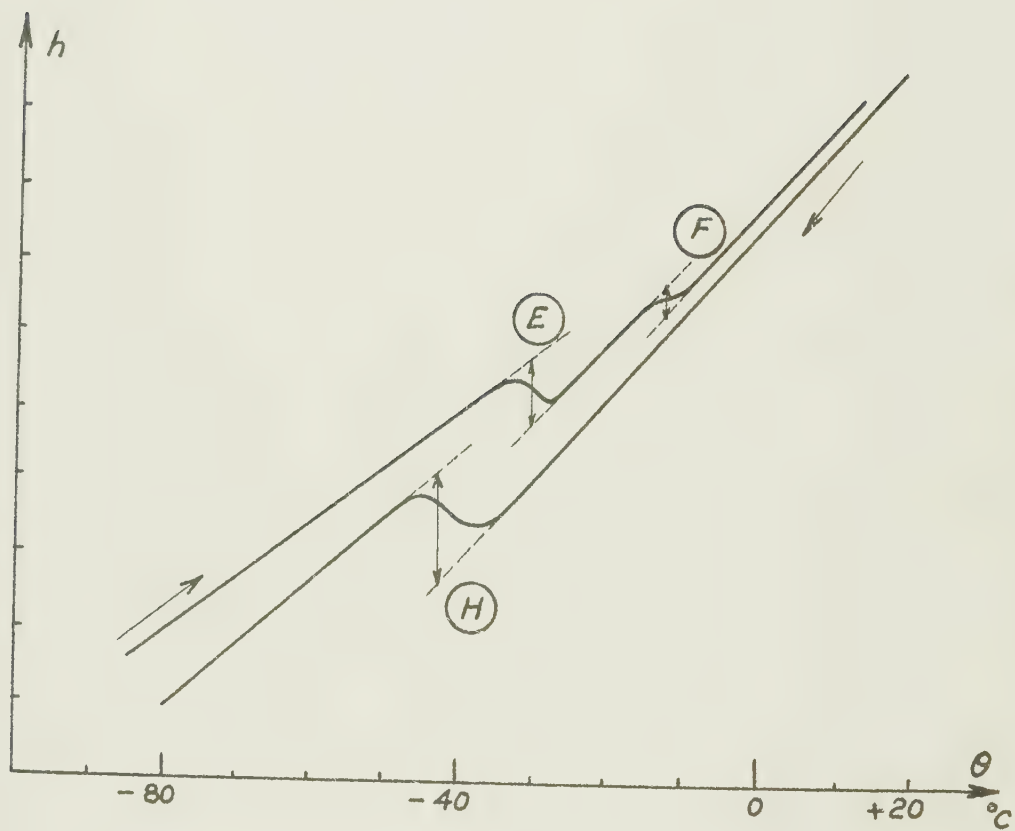


Fig. A.5.1

s'est toujours brisé à basse température.

Les courbes des figures A 5 (I à 4) de dilatonétrie représentent les variations du niveau du liquide dans le dilatomètre en fonction de la température. Pour la netteté de ces figures, on a souvent décalé verticalement, l'une par rapport à l'autre, les courbes obtenues au refroidissement et au réchauffement.

§ I. Nitrate de nickel.

La figure A.5.I. donne un exemple des variations de volume pour des cristaux auxquels on a ajouté 0,8 molécule d'eau par molécule d'hexahydrate. La dilatation H est de 0,85 % et les deux contractions E et F sont respectivement 0,55 et 0,30 % du volume initial. Pour une addition de 0,3 molécule d'eau on a obtenu des variations relatives de + 0,37 % ; 0,28 % et - 0,16 % , mais de telles variations sont trop faibles pour être mesurées avec précision.

Remarque. Les transformations signalées comme polymorphiques, pour ce sel, par Jaffray et Roddier (67) (68) semblent correspondre aux effets thermiques observés pour des cristaux contenant un peu plus d'eau que l'hexahydrate (Cf. π 5.I. § I) ou pour des cristaux recristallisés (Cf pièce annexe N° 2). Cependant, les variations de volume annoncées par ces mêmes auteurs pour des barreaux formés de cristaux agglomérés par compression sont, au réchauffement, une augmentation relative de volume de 0,3 % à - 35°C et une contraction de 0,1 % à - 14°C, tandis que par dilatonétrie en milieu liquide, nous avons noté deux contractions à - 30 et - 10°C environ.

On peut attribuer les différences de comportement observées, d'une part au fait que le sel utilisé par les



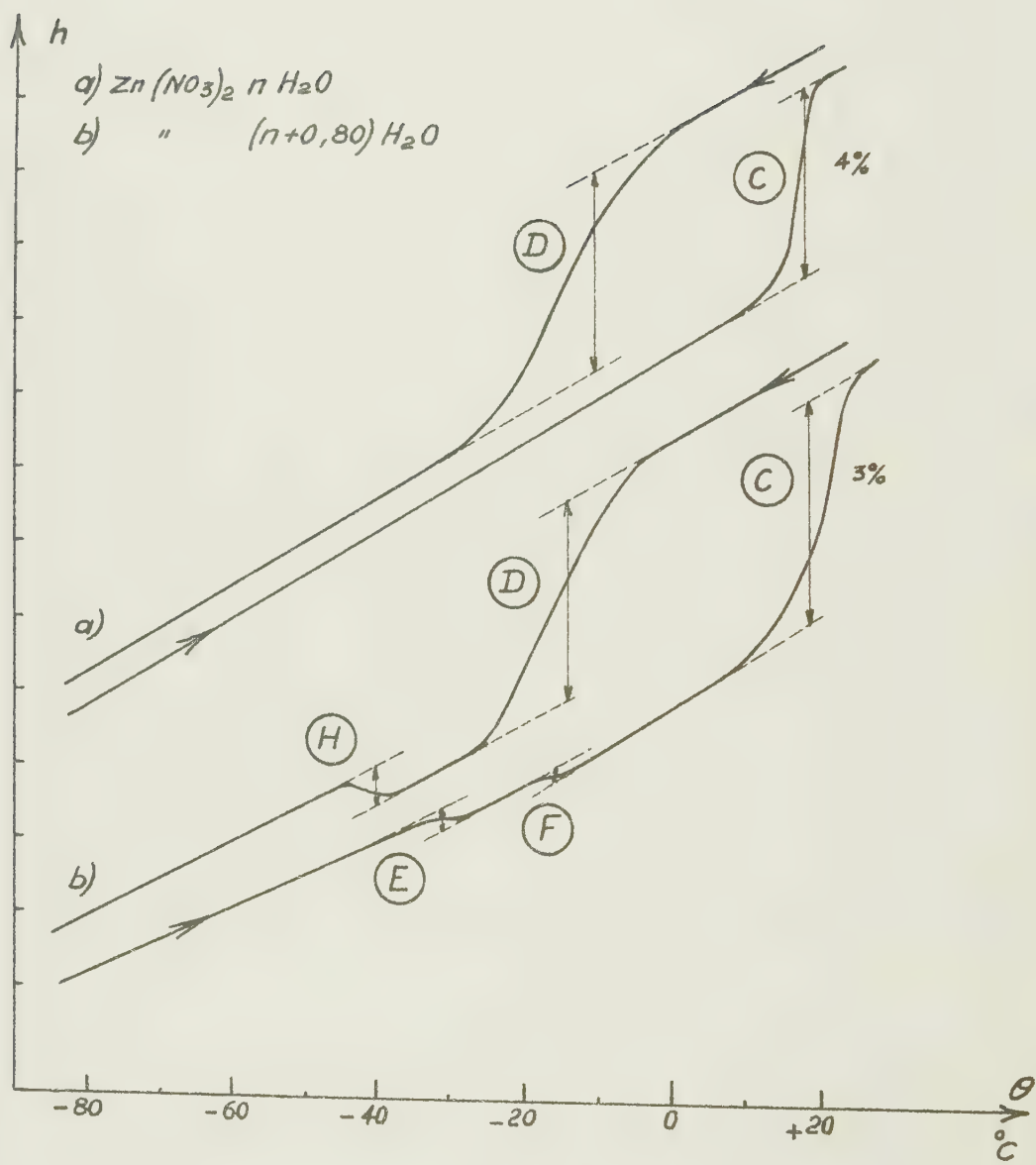


Fig. A.5.2

auteurs était recristallisé, d'autre part au fait que le comportement dilatométrique de barreaux comprimés, dont la teneur en eau est vraisemblablement modifiée par la compression, ou de barreaux prélevés dans une masse cristalline formée d'aiguilles enchevêtrées est, à priori, différent de celui de cristaux de petites dimensions libres dans un liquide.

§ 2. Nitrate de zinc.

La figure A.5.2. (b) est un exemple des variations de volume pour des cristaux auxquels on a ajouté 0,8 molécule d'eau par molécule d'hexahydrate. On a rappelé en (a) l'allure de la courbe de dilatométrie d'un hexahydrate (relative à une quantité de sel différente).

Comme pour le nitrate de nickel, H s'accompagne d'une dilatation et E et F de 2 contractions. Les variations relatives de volume pour les anomalies D et C sont ici de l'ordre de 3 % du volume initial tandis qu'elles étaient de 4 % pour l'hexahydrate.

§ 3. Nitrate de cobalt.

I. Cycle normal.

Comme pour les nitrates de cobalt et de zinc, l'anomalie H, au refroidissement, s'accompagne toujours d'une augmentation de volume pour laquelle on a relevé les ordres de grandeur suivants pour des cristaux immergés, soit dans le toluène, soit dans l'éther de pétrole : dans le toluène 1 % et 1,4 % respectivement pour 0,66 et 0,88 molécule d'eau. Aucune autre variation de volume n'a pu être mise en évidence, par suite de la rupture systématique du dilatomètre à basse température.



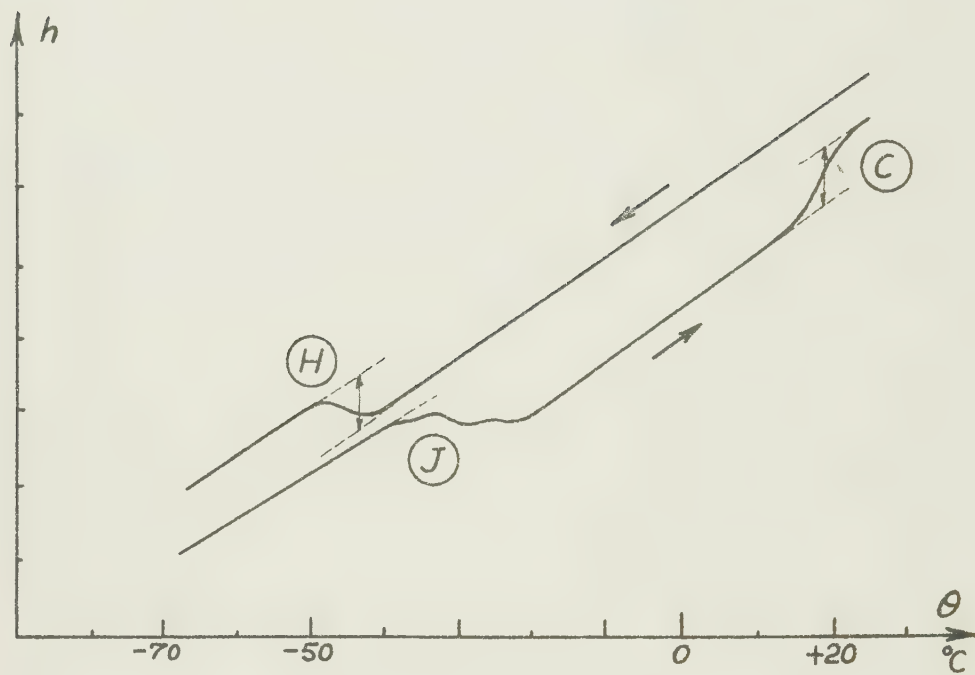


Fig. A.5.3

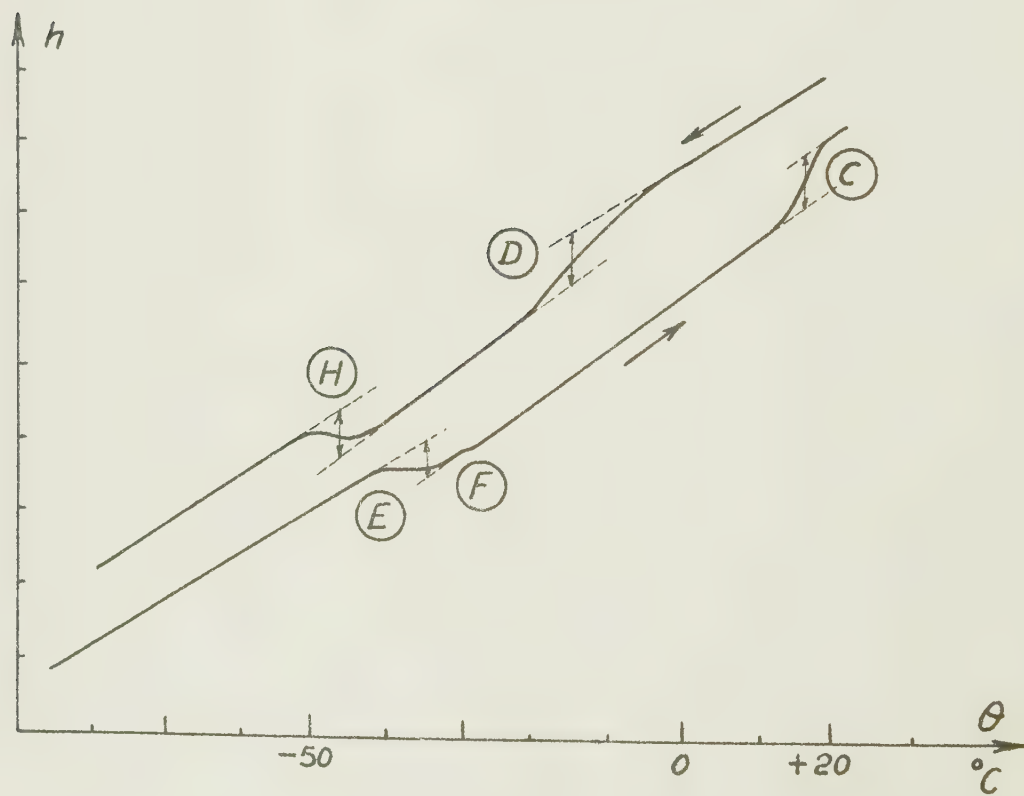


Fig. A.5.4

2. Refroidissement normal mais limité à -70°C

La figure A.5.3. représente les variations de volume obtenues pour un échantillon d'hexahydrate auquel on a ajouté 0,66 molécule d'eau, immergé dans le toluène.

Au refroidissement, la dilatation H se produit normalement, vers -45°C , et on arrête le refroidissement à -70°C environ, c'est-à-dire avant la contraction A. Au réchauffement, une forte contraction, notée J, a lieu alors de -45 à -20°C et elle semble se produire en plusieurs étapes. Ce type de cycle incomplet doit être comparé à celui obtenu pour le sel hexahydraté refroidi dans les mêmes conditions (Cf Π 3.3 § 6) et représenté figure 3.3. La présence à $+20^{\circ}\text{C}$ de la dilatation C et la comparaison avec les résultats précédemment obtenus au réchauffement laissent supposer que cette contraction J est composée de 3 contractions successives qui correspondraient à E, G et F.

3. Cas particulier.

Pour un cycle normal complet faisant suite à ce cycle partiel, il faut noter que les anomalies caractéristiques de l'hexahydrate sont celles correspondant à un cycle lent, D et C (figure A.5.4.). Alors le dilatomètre ne se rompt pas. On observe dès -10°C , la contraction D et ensuite la dilatation H qui se produit normalement à -45°C . Aucune autre anomalie de volume n'a lieu ensuite jusqu'à la solidification du toluène. Au réchauffement, les variations de volume correspondent à E, F et C.

Au cours d'un cycle normal ultérieur, sur le même échantillon, on a de nouveau constaté la rupture du dilatomètre.



Résumé des résultats obtenus

L'étude systématique du nitrate de cobalt nous a permis de dégager trois causes essentielles de la complexité des résultats obtenus initialement:

- a) le comportement de l'hexahydrate au cours d'un cycle thermique dépend de la rapidité du refroidissement.
- b) le comportement de l'hexahydrate, au cours de cycles thermiques successifs, dépend des cycles antérieurs.
- c) de faibles variations de la teneur en eau provoquent, non seulement une modification de l'amplitude et de la position des accidents thermiques des hexahydrates, mais aussi l'apparition de phénomènes thermiques supplémentaires lorsque le produit contient plus de six molécules d'eau par molécule de sel anhydre.

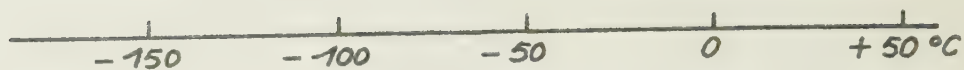
Les nitrates de zinc et de nickel, étudiés à titre de comparaison, ont donné des résultats plus simples mais présentant plusieurs points communs avec ceux obtenus pour le nitrate de cobalt.

Transformations caractéristiques des nitrates hexahydratés, au cours d'un premier cycle thermique.

Les transformations des nitrates réellement hexahydratés, pour les vitesses de refroidissement définies au Π 3.I ont été indiquées, d'une manière très schématique, sur la figure ci-après. Nous soulignerons les points suivants :

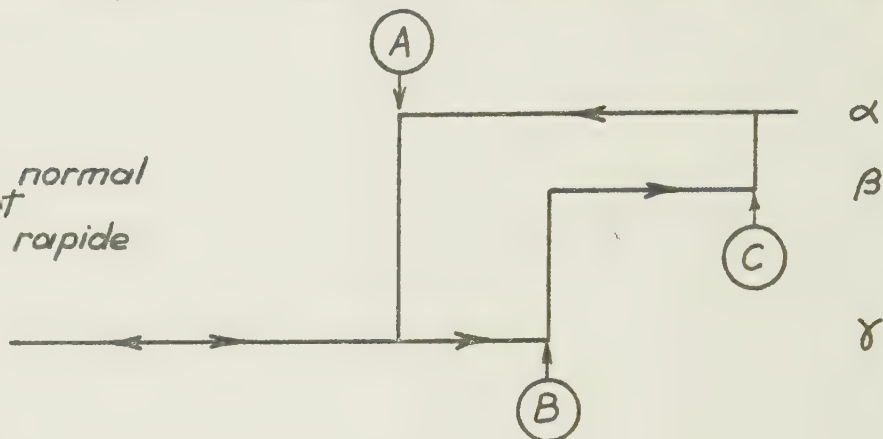
I. La mise en évidence des deux formes de nitrate





$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cycle normal
et
Cycle rapide

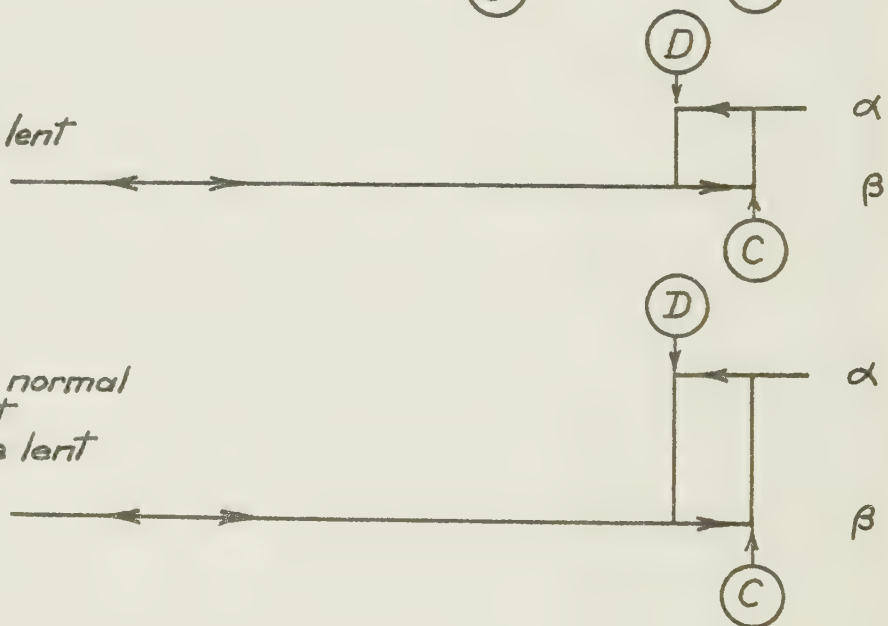


Cycle partiel
(normal ou rapide)

Cycle lent

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

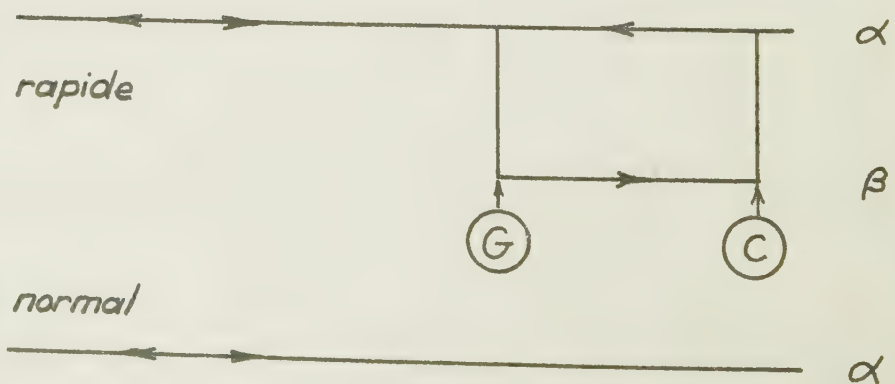
Cycle normal
et
Cycle lent



Cycle rapide

Cycle normal

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



de cobalt et de zinc, que nous avons notées α et β , a d'abord été obtenue par analyse thermique différentielle et dilatométrie, puis confirmée par des diagrammes de rayons X. La notation α et β commune aux deux sels, suggérée par certaines analogies de comportement, n'implique pas une identité de structure entre eux. La forme α est la forme stable à la température ordinaire.

L'existence de ces deux formes a été annoncée pour la première fois à notre connaissance, dans notre publication de juillet 1963 (53). Peu après, Weigel (56) a, en 1964 annoncé également l'existence des deux formes α et β pour le nitrate de zinc, en donnant la position des principales raies de diffraction des deux diagrammes de rayons X. Weigel n'a pas retrouvé le changement de structure pour le nitrate de cobalt, à -30°C , mais on sait maintenant que si le refroidissement est rapide, la forme α se maintient jusqu'à -75°C . Ses résultats ne sont donc pas incompatibles, à priori, avec les nôtres.

2. Refroidi suffisamment, l'hexahydrate prend toujours la forme β avant de revenir à son état initial :

a) si le refroidissement est normal ou rapide, le passage $\alpha \rightarrow \beta$ ne se fait pas directement dans le cas du nitrate de cobalt. L'hexahydrate subit d'abord, au refroidissement, une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ (A) exothermique et ensuite, au réchauffement, une transformation $\gamma \rightarrow \beta$ (B) endothermique. Notre appareillage d'étude aux rayons X ne nous a pas permis de contrôler l'existence de cette troisième forme γ déduite seulement des mesures d'analyse thermique différentielle et de dilatométrie et établie, pour la première fois, dans ce travail.

b) si le refroidissement est lent pour le nitrate de cobalt,



normal ou lent pour le nitrate de zinc, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (D) exothermique est observée au début du refroidissement pour les deux sels.

c) dans le cas d'un refroidissement rapide du nitrate de zinc et d'un refroidissement rapide ou normal du nitrate de cobalt arrêté avant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, on n'observe aucune transformation de la variété α au refroidissement, mais au réchauffement, une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ (G) exothermique.

3. Dans tous les cas, le retour de la forme β à la forme α se fait au cours d'une transformation endothermique (C) pour les deux sels.

4. Le nitrate de nickel réellement hexahydraté ne présente pas d'accident thermique décelable avec les dispositifs utilisés dans ce travail, quelles que soient les conditions de refroidissement et réchauffement.

Modifications des transformations du nitrate de cobalt hexahydraté, au cours de cycles thermiques successifs.

Les résultats très complexes, pour des cycles thermiques successifs, sur un même échantillon de nitrate de cobalt hexahydraté refroidi à vitesse normale, peuvent être expliqués en admettant la coexistence dans l'échantillon de cristaux subissant la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ directe et de cristaux subissant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$. On peut émettre l'hypothèse qu'après le premier cycle, l'hexahydrate revenu à la forme α contient encore quelques germes de la forme β qui favorisent ensuite la transformation directe $\alpha \rightarrow \beta$.



Influence de la teneur en eau.

Il est bien connu que les nitrates étudiés sont hygroscopiques en atmosphère humide et efflorescents en atmosphère sèche. Nous avons pensé que les variations dans le temps de la teneur en eau de ces sels pouvaient expliquer en partie, l'irrégularité des résultats obtenus. Ceci nous a conduit à une étude systématique tant des produits déshydratés que de ceux contenant plus de six molécules d'eau par molécule de sel anhydre.

On a constaté que l'amplitude des transformations telles que A, B, C, par exemple, diminue quand on s'écarte, par excès ou par défaut, de la composition de l'hexahydrate telle qu'elle a été définie par les dosages par rapport aux paliers de déshydratation. Ces transformations sont donc caractéristiques des nitrates hexahydratés.

Déshydratation.

Il faut souligner qu'une légère déshydratation des nitrates de cobalt et de zinc, provoque certaines perturbations très sensibles :

- a) déplacement de la température de l'accident endothermique B ($\gamma \rightarrow \beta$) accompagné de la disparition de C ($\beta \rightarrow \alpha$) dans le cas du nitrate de cobalt. Ceci fait penser à un passage direct $\gamma \rightarrow \alpha$.
- b) apparition, avec son amplitude maximale, d'un accident exothermique G, au réchauffement, accompagné de la diminution de D ($\alpha \rightarrow \beta$) au refroidissement. Ceci traduit le fait qu'après une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ incomplète au refroidissement, cette transformation s'achève au réchauffement, dans le cas du nitrate de zinc.

Des travaux complémentaires sont encore nécessaires pour préciser comment une faible déshydratation intervient sur le mécanisme de ces transformations et parallèlement, comment se produit la déshydratation. Si le passage de l'hexahydrate au tétrahydrate semble se produire, après une certaine perte d'eau, de manière discontinue, il conviendra de préciser si, au début, la déshydratation n'est pas répartie uniformément sur tous les cristaux, ce qui pourrait expliquer les modifications constatées.

Addition d'eau.

Pour les trois sels, l'addition aux hexahydrates, de quantités d'eau même très faibles, fait immédiatement apparaître, au refroidissement, un dégagement de chaleur que nous avons noté H et au réchauffement, deux absorptions de chaleur que nous avons notées E et F et dont l'amplitude augmente, au début de l'addition d'eau, avec la quantité d'eau ajoutée. C'est pour préciser leur nature que nous avons été conduit à poursuivre cette étude jusqu'au domaine des solutions.

Les graphiques de Tammann relatifs à E et F doivent permettre de déterminer la composition des phases solides qui disparaissent au cours de ces deux réactions endothermiques. Nous les avons d'abord construits, pour les trois sels, d'après les résultats obtenus au cours d'un premier cycle thermique complet, pour les diverses teneurs en eau. L'absorption de chaleur F correspond alors à la fusion d'un heptahydrate, mais l'une des branches du graphique a une allure inhabituelle. De plus, l'absorption de chaleur E correspondrait à la fusion d'un eutectique glace-hexahydrate. Ces deux résultats, obtenus rappelons-le, pour des mesures relatives à des premiers cycles, sont incompatibles.

Cependant, alors que les deux absorptions de chaleur E et F sont nettement séparées au réchauffement, on ne distingue, au refroidissement, qu'un seul et très brusque dégagement de chaleur à une température de l'ordre de -45°C , très inférieure par conséquent aux températures des deux absorptions de chaleur E et F. On est donc conduit à penser que les produits solides ainsi obtenus sont différents de ceux que l'on devrait obtenir pour un refroidissement au voisinage de l'équilibre. C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons effectué, sur chaque échantillon, plusieurs cycles thermiques partiels limités à des températures choisies dans les conditions décrites au Π 5.6.

Dans le cas du nitrate de cobalt, nous avons pu alors obtenir le redressement de la branche du graphique de Tamman relatif à F et la disparition complète de E pour les compositions comprises entre celles de l'hexahydrate et de l'heptahydrate, E apparaissant seulement lorsque la teneur en eau dépasse 7 molécules par molécule de sel anhydre. Ainsi, F correspond bien à la fusion du sel heptahydraté, tandis que E correspond à la fusion d'un eutectique glace-heptahydrate.

Dans le cas des nitrates de zinc et de nickel, le même processus a permis une modification semblable, mais incomplète de l'amplitude des absorptions de chaleur E et F. C'est donc seulement par analogie que l'on peut également expliquer E par la fusion d'un eutectique glace-heptahydrate.

La formation des sels heptahydratés mise en évidence dans ce travail, n'est pas en accord avec les résultats antérieurs qui indiquent pour ces nitrates, la formation, à basse température, de sels ennéahydratés. Bien que

l'ion béryllium soit beaucoup plus petit que les ions métalliques envisagés ici, nos résultats pourraient être rapprochés de ceux obtenus par Vuillard et Rosso (62) qui ont également observé la formation, à basse température, d'un sel heptahydraté, en étudiant les solutions aqueuses de nitrate de béryllium.

C o n c l u s i o n

Ce travail a permis de préciser la nature des accidents thermiques complexes révélés par les premières observations sur le nitrate de cobalt. Nous avons pu faire, parmi eux, la distinction entre les transformations propres à l'hexahydrate et les phénomènes thermiques liés à un excès d'eau dans ce sel, dont le rôle avait été négligé dans les publications antérieures. Si les résultats obtenus pour les solutions de nitrate de zinc et de nickel présentent des analogies certaines avec ceux relatifs au nitrate de cobalt, les sels hexahydratés de ces divers métaux ont une individualité nettement marquée. Ces constatations nous incitent donc à étendre maintenant cette étude à un plus grand nombre de nitrates de métaux divalents.

La reproductibilité de nos courbes d'analyse thermique différentielle peut peut-être nous permettre d'avoir, après étalonnage, un ordre de grandeur des quantités de chaleur mises en jeu, mais il est nécessaire de les déterminer avec beaucoup plus de précision pour pouvoir aborder l'étude fine du mécanisme des transformations des hexahydrates. La détermination des structures des formes α et β , devra naturellement être complétée par celle de la forme γ du nitrate de cobalt que nous n'avons pu jusqu'ici étudier.

Les résultats présentés dans ce mémoire ne constituent donc qu'une première étape de l'étude des nitrates des métaux divalents. Ils n'ont pas confirmé l'existence de la transition du deuxième ordre que nous recherchions initialement. L'adaptation de notre appareillage aux phénomènes thermiques importants que nous avons rencontrés ne pouvait d'ailleurs que difficilement nous permettre de la mettre en

évidence. Il est par contre surprenant que ces phénomènes importants n'aient pas été décelés, pour le nitrate de cobalt, par les auteurs qui ont signalé la transition du deuxième ordre. On peut se demander si le sel étudié par eux n'était pas en réalité un sel tétrahydraté.

BIBLIOGRAPHIE

- I. P.PASCAL. T. Chimie minérale, Masson, X , 379, (1933)
- * 2. CLARCK et BUCHNER. J.Amer.Chem.Soc. 44,230, (1922)
- * 3. MARIGNAC. Ann.Mines, [5], 2,30, (1856)
- * 4. VIANA et MOLES. Anal.Soc.Esp.Fis.Quin. 27,157, (1929)
5. W.HIEBER et A.WOENER. Z.Electrochem. 40,256, (1934)
- * 6. TILDEN. J.Chem.Soc.London. 45,266, (1884)
7. R. FUNK. Z.Anorg.allg.Chem. 20,393, (1899)
- * 8. ORDWAY. Am.J.Sci. [2], 27,14, (1859)
9. A.SEIDELL. Solubilities of inorganic and metals organic compounds.D.Van Nostrand Company.New-York.3°
édit.I,429, (1953)
- * 10. CONGDON et CHEN. Chem.News. 128,132, (1924)
- * 11. CUVELIER. Naturw.Tydsch. 13,75, (1931)
12. INTERNATIONAL CRITICAL TABLES. McGraw-Hill Book Company,
New-York and London. IV,225, (1926)
13. P. GROTH. Chemische Krystallogr, 2° édit.120 (1908)
14. A.JAYARAMAN. Proc.Ind.Acad.Sci. Sect A,47,147, (1958)
15. P.PASCAL. T.Chimie minérale,Masson, X, 176, (1933)
16. D. WEIGEL. Thèse Paris.Jouve (1960)
- * 17. CLARKE. Am.J.Sci.[3], 14,281, (1877)
- * 18. DITTE. Ann.Chim.Phys. [5],18,340, (1879)
19. A.SEIDELL. Solubilities of inorganic and metals organic
compounds.D.Van Nostrand Company,New-York.3°
édit. I , 346, (1953)
20. A.SIEVERT et L.SCHREINER. Z.anorg.allg.Chem.219,105 (1934)

- * 21. LESCOEUR. Ann.Chim.Phys. [7] , 424, (1896)
- * 22. GUNTZ et MARTIN. Bull.Soc.Chim. 4, 5, 1004 (1910)
- 23. D. WEIGEL, B.IMELIK, P.LAFFITTE. Bull.Soc.Chim. 29,345
(1962)
- 24. D. WEIGEL,B.IMELIK,P.LAFFITTE. Bull.Soc.Chim.29,545,(1962)
- 25. P. GALLEZOT,D.WEIGEL, C.R.Acad.Sci. 256,2349, (1963)
- 26. D. WEIGEL,B.IMELIK,M.PRETTRE.Bull.Soc.Chim.34,1427,(1962)
- 27. M.PROST, J.ROBIN. C.R.Acad.Sci. 257,1097, (1963)
- 28. A. JAYARAMAN. Proc.Ind.Acad.Sci. Sect.A,45,263, (1957)
- 29. H.D.VASILEFF,H.GRAYSON-SMITH. Canad. J.Res. 28 A,367,,
(1950)
- 30. A.F. JOHNSON, H.GRAYSON-SMITH. Canad.J.Res. 28 A,229,
(1950)
- 31. H. GRAYSON-SMITH, R.F.STURROCK. Canad.J.Phys. 30,25,
(1952)
- 32. E.A.LONG, F.C.TOETTCHEER. J.Chem.Phys. 8,504, (1940)
- 33. E.A.LONG, F.C. TOETTCHEER. J.Amer.Chem.Soc. 64,629,(1942)
- 34. P.PASCAL. T.Chimie minérale, Masson, VII,228, (1932)
- 35. A.FERRARI, A.BRAIBANTI. Ann.Chim.Ital. 48,1232, (1958)
- * 36. MILIUS, FUNK. Abhand.Phys.Teck.Reich. 3,438, (1900)
- * 37. WARREN, EWING, ATWOOD. J.Am.Chem.Soc. 55,4830, (1933)
- 38. C. MAZIERE. Thèse, Paris, Masson, (1961)
- 39. G. SABATIER. Bull.Soc.Fr.Minéral. 77,953, (1954)
- 40. J.POYHONEN, Ann.Acad.Sci.Fenn. VI,A,58,7, (1960)
- 41. G.JUBIN. D.E.S. Fac.Sci.Clermont-Fd. (1962)
- 42. H.PONS. Communic.Société de Chimie,Clermont-Fd.(1962)
- 43. P.PASCAL. T.Chimie minérale. Masson, X, 307, (1933)

44. W.W. WENDLANDT. Texas.J.Sci. 10,392, (1958)
45. F.GALLAIS. Chimie minérale théorique et expérimentale, Masson, 723,(1950)
46. W.M.KEELY, H.W.MAYNOR. J.Chem.Engng.Data U.S.A. 8,297 (1963)
47. J.LAMURE. Bull.Soc.Chim.Fr. 66I, (1946)
48. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad.Sci. 256,145, (1963)
49. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad.Sci. 256,3056, (1963)
50. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad.Sci. 255,1740, (1962)
51. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad.Sci. 255,269,(1962)
52. P.POUILLEN, J.JAFFRAY. C.R. Acad.Sci. 248,3129,(1959)
53. P.POUILLEN, J. SAUREL. J.Phys. 24,572, (1963)
54. M. MASSAUX. Communication personnelle.
55. P.POUILLEN. C.R. Acad.Sci. 250,3318, (1960)
56. D. WEIGEL, B.IMELIK, M.PRETTRE.Bull.Soc.Chim. N° 4,836, (1964)
57. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad. Sci . 255,61, (1962)
58. P.POUILLEN, J.SAUREL. C.R. Acad.Sci. 258,188, (1964)
59. G.VUILLARD. Thèse, Paris, Masson, (1956)
60. L. CARBONNEL, Thèse, Paris, Durand Chartres, (1961)
61. L. CARBONNEL, A.P.ROLLET. C.R.Acad. Sci. 256,2178,(1963)
62. G.VUILLARD, J.C.ROSSO.C.R.Acad.Sci. 255,521, (1962)
63. G.CHARLOT, D.BEZIER. Analyse quantitative minérale, Masson, Paris, 62I, (1955)
64. G.CHARLOT, D.BEZIER. Analyse quantitative minérale, Masson, Paris, 4II, (1955)

65. A.SEIDELL. Solubilities of organic compounds. D.Van Nostrand Company, New-York. 3^e édit. II,272, (1941)
66. L.C. SHEPLEY, A.B.Bestul. J.Chem.Phys. 39,680,(1963)
67. J.JAFFRAY, N.RODDIER. C.R. Acad.Sci. 238,1975, (1954)
68. J.JAFFRAY, N.RODDIER. J.Rech. C.N.R.S. 31,252, (1955)

Les numéros précédés du signe (*) correspondent aux travaux cités dans les "Traité de Chimie Minérale" de PASCAL (I) (15) (34) (43).

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE SOUS HAUTE PRESSION.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 25 Mars 1965.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. ROQUES

n° 17/65

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 29 Mars 1965.

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand,

E. LAPALUS

